

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 NOVEMBRE 1934.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE BOREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 17 novembre 1934, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **ALBERT CAQUOT** pour occuper dans la Section de Mécanique la place vacante par le décès de M. *P. Vieille*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **ALBERT CAQUOT** prend place parmi ses Confrères.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'expression de la densité dans la nouvelle théorie du photon.* Note de M. **LOUIS DE BROGLIE**.

Nous avons proposé récemment ⁽¹⁾ une nouvelle théorie du photon qui prend comme base l'équation d'ondes suivante :

$$(1) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \left(A_1 \frac{\partial}{\partial x} + A_2 \frac{\partial}{\partial y} + A_3 \frac{\partial}{\partial z} + x \mu_0 c A_4 \right) \Phi,$$

où μ_0 est la masse du photon et où l'on a $x = 2\pi i/h$.

Les A_k sont des matrices à 16 lignes et à 16 colonnes obtenues à partir des matrices α de la théorie de l'électron de Dirac par les formules

$$(2) \quad (A_k)_{ij,lm} = \frac{1}{2} [(\alpha_k)_{il} \delta_{jm} - (-1)^k \delta_{il} (\alpha_k)_{jm}].$$

La question se pose de savoir quelle doit être l'expression de la densité dans

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 445. Dans cette Note la masse du photon est appelée $2\mu_0$.

cette théorie des photons, c'est-à-dire l'expression qui donnera la probabilité de la présence du photon rapportée à l'unité de volume.

On pourrait penser, en s'inspirant de la définition de la densité dans la théorie de Dirac, à prendre pour cette expression la forme $\sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2$. Mais cette définition ne semble pas acceptable parce que la quantité $\sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2$ ne se transforme pas comme la composante de temps d'un vecteur d'espace-temps, mais bien comme la composante d'indices 44 d'un tenseur du second rang.

On aurait, au contraire, une expression acceptable de la densité en posant

$$(3) \quad \rho = \sum_{ij} \Phi_{ij}^* A_i \Phi_{ij},$$

où l'astérisque désigne la quantité complexe conjuguée : cette expression est acceptable car la grandeur ainsi définie a bien le caractère d'une composante de temps. Nous allons montrer que la définition (3), si on l'adopte, conduit à une conséquence très intéressante.

Considérons en effet une onde plane monochromatique, solution de l'équation (1) : elle correspond à un mouvement rectiligne et uniforme du photon dans une certaine direction que nous prendrons comme axe des z .

En posant

$$(4) \quad \Delta = \frac{W}{c} + \mu_0 c, \quad P = e^{i[Wt - pz]},$$

W et p étant l'énergie et la quantité de mouvement liées par la relation relativiste

$$(5) \quad \frac{W^2}{c^2} = \mu_0^2 c^2 + p^2,$$

cette onde plane correspond aux 16 fonctions Φ_{ij} suivantes (*loc. cit*) :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{11} = \Phi_{22} = \Phi_{33} = \Phi_{44} = \frac{p C_0}{\Delta} P, \\ \Phi_{24} = -\Phi_{13} = \frac{p^2 C_0}{\Delta^2} P, \quad \Phi_{42} = -\Phi_{31} = C_0 P, \\ \Phi_{41} = -C_2 P, \quad \Phi_{23} = \frac{p^2 C_2}{\Delta^2} P, \quad \Phi_{43} = -\Phi_{21} = \frac{p C_2}{\Delta} P, \\ \Phi_{32} = C_1 P, \quad \Phi_{14} = -\frac{p^2 C_1}{\Delta^2} P, \quad \Phi_{34} = -\Phi_{12} = \frac{p C_1}{\Delta} P, \end{array} \right.$$

où C_0 , C_1 , C_2 sont trois constantes indépendantes.

On trouve alors aisément

$$(7) \quad \sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2 = [2|C_0|^2 + |C_1|^2 + |C_2|^2] \left(1 + \frac{p^2}{\Delta^2}\right),$$

puis

$$(8) \quad \sum_{ij} \Phi_{ij}^* A_k \Phi_{ij} = [2|C_0|^2 + |C_1|^2 + |C_2|^2] \left(1 - \frac{p^4}{\Delta^4}\right) \\ = \sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2 \frac{1 - \frac{p^2}{\Delta^2}}{1 + \frac{p^2}{\Delta^2}} = \sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2 \frac{\mu_0 c^2}{W}.$$

Donc, si l'on admet la définition (3), on peut écrire

$$(9) \quad \varrho = \sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2 \frac{\mu_0 c^2}{W} = \sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2 \frac{\mu_0 c^2}{h\nu},$$

ν étant la fréquence de l'onde Φ .

Nous savons comment on peut définir les champs électromagnétiques attachés au photon à partir de son onde Φ . Ces champs électromagnétiques correspondent à ceux de la théorie classique quand les deux conditions suivantes sont réalisées :

a. La constante C_0 peut être considérée comme nulle (ce qui revient à négliger les ondes longitudinales);

b. La vitesse du photon est si voisine de c que l'on peut négliger $\mu_0 c^2$ devant W .

Ces deux conditions sont certainement réalisées dans le cas des ondes lumineuses usuelles et les composantes des champs électromagnétiques ont alors les valeurs

$$(10) \quad \begin{cases} h_x = A (C_1 - C_2)P, & h_y = -A i(C_1 + C_2)P, & h_z = 0, \\ H_x = A i(C_1 + C_2)P, & H_y = -A (C_1 - C_2)P, & H_z = 0, \end{cases}$$

A étant une constante dont il est inutile d'expliciter la valeur. On a donc

$$(11) \quad \frac{1}{2} [|h|^2 + |H|^2] = 2A^2 [|C_1|^2 + |C_2|^2].$$

En tenant compte de (7) et des conditions *a* et *b*, on trouve

$$(12) \quad \frac{1}{2} [|h|^2 + |H|^2] \sim \sum_{ij} |\Phi_{ij}|^2,$$

où le signe \sim signifie « proportionnel à ».

La relation (9) nous permet alors d'écrire

$$(13) \quad \frac{1}{2} [|h|^2 + |H|^2] \sim \rho h\nu,$$

formule très intéressante car elle montre que le premier membre peut être considéré comme mesurant la densité de l'énergie dans l'onde lumineuse, si toutefois l'on accepte la définition (3).

Le résultat que nous venons de démontrer nous paraît constituer une présomption en faveur de l'hypothèse exprimée par la formule (3). Sans pouvoir justifier directement cette hypothèse, nous voulons présenter encore deux remarques à son sujet.

D'abord il est intéressant de se demander pourquoi nous devons ici nous écarter de la définition de la densité par le carré du module de la fonction d'onde qui est usuelle en Mécanique ondulatoire. Il nous semble que la raison s'en trouve dans le modèle que nous adoptons pour le photon. Nous le considérons en effet comme formé par deux corpuscules complémentaires. Si ce couple de corpuscules n'était pas de cette nature très particulière, il faudrait six coordonnées de position pour définir le photon; mais, d'après les hypothèses implicites sur lesquelles repose notre théorie, la liaison entre les deux corpuscules élémentaires est si étroite que l'on peut écrire une équation d'ondes, l'équation (1), où ne figurent que les coordonnées de l'unité « photon ». En écrivant cette équation, nous éliminons donc en quelque sorte trois coordonnées sur six et c'est au fond la raison pour laquelle nous ne pouvons conserver la forme usuelle de la densité.

D'autre part, pour voir plus clairement le sens de la relation (9), remplaçons-nous dans le cas particulier de l'onde plane (6). Si nous nommons βc la vitesse du mouvement uniforme du photon associé à cette onde, le quotient $\mu_0 c^2/W$ dans la formule (9) peut s'écrire $\sqrt{1-\beta^2}$ d'après l'expression relativiste de l'énergie et n'est pas autre chose que le facteur exprimant la contraction de Lorentz pour le mouvement envisagé. Le facteur nouveau introduit dans l'expression de la densité par la définition (3) est donc relié à la contraction de Lorentz. Peut-être cette remarque pourrait-elle aider à préciser le véritable sens de la définition (3) et à la justifier.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Non-transmission au rat, par ingestion, du virus typhique historique contenu dans des poux infectés.* Note de MM. CHARLES NICOLLE et PAUL GIROUD.

Si l'on adoptait l'opinion des auteurs qui supposent que le virus du typhus murin peut se transmettre du rat à l'homme et prendre, chez celui-ci, les caractères du virus typhique historique, ce dernier virus, simple modification occasionnelle du premier, devrait, pour accomplir le cycle entier, pouvoir repasser de l'homme au rat et y reprendre le caractère murin.

Hors les cas exceptionnels où le rat dévore des cadavres de typhiques et ceux, moins rares, où il se trouve souillé par les urines, inconstamment et peu virulentes de malades, ce retour ne serait guère admissible que par la pénétration du virus contenu dans les poux à travers la muqueuse digestive du rongeur.

Les rats sont friands d'insectes. Ils grignotent sans cesse leurs ectoparasites, en particulier les puces, et l'un de nous a pu, précisément, montrer avec J. Laigret, que le virus typhique murin, contenu dans les puces, traverse communément la muqueuse digestive des rats.

La rencontre de ceux-ci avec les poux est fréquentée en milieu malpropre. Les poux foisonnent dans les linges et les nippes, abandonnés par les pouilleux. Il est aisé de se rendre compte que les rats dévorent les poux qu'on leur présente.

Nous avons cherché expérimentalement si le passage du virus historique, contenu dans les poux, pouvait se faire par ingestion de ces poux par les rats.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — *Sujet malade.* — Un indigène tunisien au 8^e jour de sa fièvre. La réaction de Weil-Felix, négative chez lui le jour de l'expérience, est positive à 200, 11 jours plus tard.

Poux. — Le 2 juillet 1934, on place sur le malade deux boîtes contenant chacune une centaine de poux. Ceux-ci se gorgent pendant plus d'une heure.

Du 5 au 17 juillet, soit pendant 12 jours, ces poux sont nourris sur un sujet, vacciné contre le typhus par une atteinte naturelle antérieure. Le 7 juillet, il reste 70 poux vivants. Ils sont lavés dans l'eau physiologique, puis broyés, et le produit de broyage est donné à ingérer aux rats 1 et 2.

Rats 1 et 2, mis à jeun depuis la veille. Ils ingèrent le produit de broyage des poux, mélangé à du pain. On les maintient ensuite à jeun pendant 7 heures. Observés du 17

au 30 juillet, soit pendant 13 jours, ces rats n'ont pas présenté de fièvre. (Nous rappelons que le typhus historique est inapparent chez le rat.)

Le 30 juillet, on les sacrifie et le mélange de leurs cerveaux broyés est inoculé dans la cavité péritonéale des cobayes 99 et 1.

Cobayes 99 et 1. Ils n'ont présenté aucune fièvre. Éprouvés, un mois plus tard, avec le virus historique de passage, ils se sont infectés.

SECONDE EXPÉRIENCE. — *Sujet malade.* — Une femme indigène tunisienne au 3^e jour de sa fièvre. La réaction de Weil-Felix, négative chez elle le même jour, a été positive à 200, 7 jours plus tard.

Poux. — Une boîte, contenant 150 poux environ, est placée sur le malade le 10 juillet. Ces poux se gorgent pendant une heure et demie.

Du 11 au 22 juillet, soit pendant 12 jours, ils sont nourris sur le même sujet vacciné contre le typhus. Le 22 juillet, il reste 80 poux vivants. On les lave dans l'eau physiologique, puis on les distribue, après broyage, entre les rats 2 et 3 (ingestion) et le cobaye 171 témoin qui en reçoit le quart environ dans la cavité péritonéale.

Cobaye 171 témoin. — Typhus fébrile classique de 5 jours de durée, après une incubation de 7 jours.

Rats 2 et 3. — La technique d'ingestion est la même que dans l'expérience précédente. Observés du 22 juillet au 3 août, c'est-à-dire pendant 13 jours, ces rats n'ont pas présenté de fièvre.

Le 3 août, on les sacrifie et le mélange de leurs cerveaux broyés est inoculé dans la cavité péritonéale des cobayes 3 et 5.

Cobayes 3 et 5. — Ils n'ont présenté aucune fièvre. Éprouvés, un mois plus tard, avec le virus historique de passage, ils ont contracté un typhus fébrile classique.

CONCLUSION. — Dans ces deux expériences, des rats, ayant ingéré des poux infectés du virus typhique historique, n'ont pas contracté le typhus.

La transmission naturelle du typhus historique aux rats à la suite de l'ingestion par ceux-ci de poux infectés en provenance de malades ne paraît donc point possible. Une des voies par lesquelles, dans l'hypothèse de l'identité des deux virus, le virus historique pourrait retourner de l'homme au rat et, sans doute, la plus probable (dans la même hypothèse) se montre donc inefficace pour la conservation naturelle du virus.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un cas de croisement fortuit de Haricot.*

Note de M. **LUCIEN DANIEL.**

Depuis plus de 30 ans je cultive exclusivement dans mon jardin, pour ma consommation personnelle, deux races de Haricots qui me donnent complète satisfaction. Ce sont : 1^o le Haricot Princesse, mange-tout à rames, à fleurs blanches, à gousses vertes, droites, gaufrees à l'état sec et

présentant des étranglements entre les graines qui sont ovoïdes arrondies, de couleur blanc pur; 2° le Haricot Flageolet, nain, à parchemin, à fleurs blanches, à gousses vertes arquées, lisses, sans étranglements, de couleur blanc paille caractéristique à maturité, à graines aplaties, allongées, d'un vert plus ou moins accentué et passant au blanc à maturité complète. Chaque année, j'en sélectionne soigneusement les plus belles gousses et les plus belles graines, qui ont conservé jusqu'ici tous les caractères de chaque race.

En 1933, j'avais placé côte à côte une planche de ces deux types. Lors de la sélection des semences, je ne remarquai aucun changement chez le Flageolet tandis que, dans une gousse de Haricot Princesse, je rencontrai sept graines semblables, ovoïdes arrondies comme celles de la race pure, mais toutes panachées de la même manière de violet brun foncé sur un fond violet pâle. Le 6 juin 1934, j'ai semé isolément ces sept graines et j'ai pris les précautions utilisées en pareil cas pour assurer au moment voulu l'autofécondation des fleurs de chaque individu, de façon à continuer l'étude de l'hérédité. Toutes les graines germèrent bien qu'avec des différences de précocité. A cette première génération, les divers types qu'elles fournirent furent tous dissemblables comme caractères et différèrent non seulement entre eux mais encore des Haricots Princesse et Flageolet. Ils ne rappelaient pas davantage une autre race de Haricots cultivés dans les jardins du voisinage.

Ainsi tous étaient nains comme le Flageolet, mais leur taille n'était cependant pas la même. Les ramifications des tiges et surtout celles des inflorescences n'étaient pas semblables, ce qui donnait à chaque individu un port particulier. Les fleurs de deux pieds étaient colorées en violet, foncé chez l'un, pâle chez l'autre. Un troisième possédait des fleurs d'un jaune sale; les quatre derniers avaient des fleurs entièrement blanches.

Chez les individus à fleur violacée, la gousse, au lieu d'atteindre 11 à 13^{cm} de long comme chez les Haricots Princesse et Flageolets, était longue de 15 à 17^{cm}, plus arquée que chez le Flageolet; la suture ventrale, très large et très verte, constituait un véritable caractère renforcé comme les précédents, par rapport à ceux correspondant chez les races parentes. Les gousses, très tendres et d'excellente qualité, se marbrèrent de violet brun plus ou moins foncé. Le plus fertile des deux fournit 18 gousses contenant 71 graines, allongées et plates, et panachées exactement comme la graine qui avait donné naissance à ces deux individus. Le second n'eut que 4 gousses, avec un total de 11 graines semblables en tout à celles du premier.

Le type à fleurs jaune sale s'est montré le plus tardif de tous. Ses feuilles étaient encore bien vertes quand celles des autres étaient tombées ou avaient pris leurs teintes d'automne. Peu fertile, il fleurit tard, par la sécheresse; ses gousses avortèrent sauf trois dans lesquelles se trouvaient au total 8 graines, larges et panachées de gris sale sur un fond plus pâle. Les gousses, aplaties, parcheminées assez fortement et de bonne heure, prirent finalement une teinte beurre pâle.

Les quatre individus à fleurs blanches présentaient eux-mêmes entre eux des différences plus ou moins prononcées bien qu'ils fussent plus voisins entre eux que les trois premiers. Ils se rapprochaient plus du Flageolet que du Haricot Princesse. L'un d'eux fut précoce; un autre, tardif; les deux autres étaient sous ce rapport intermédiaires entre les premiers. La longueur des gousses était de 13 à 15^{cm}; l'arcure, plus prononcée que chez le Flageolet. La couleur des graines, plates et plus ou moins longues, était d'un vert stable chez l'un; elle était vert pâle chez deux autres et entièrement blanche chez le dernier.

La fertilité de ces quatre individus ne présenta pas de très grands écarts. Le premier produisit 6 gousses contenant 20 graines au total; le second, 5 gousses avec 20 graines; le troisième, 5 gousses renfermant 19 graines plus grosses que chez le Flageolet; le dernier, 3 gousses avec 16 graines plus petites et de maturation précoce. A maturité, les gousses de ces quatre pieds prirent nettement l'aspect et la couleur gris paille des gousses du Flageolet, bien qu'à des degrés divers.

De ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes : 1° il s'est produit des croisements fortuits entre 7 grains de pollen différents du Flageolet et 7 ovules différents du Haricot Princesse qui ont abouti à la formation de 7 hybrides différents en quelque point; 2° aucune de ces 7 symbioses sexuelles ne s'est conformée complètement au schéma mendélien et chacune d'elles s'est comportée d'une façon particulière au point de vue de l'hérédité dès la première génération.

M. ÉLIE CARTAN fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé *La méthode du repère mobile, la théorie des groupes continus et les espaces généralisés* (Actualités scientifiques et industrielles, 194).

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à la Chaire de Chauffage industriel vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne M. M. *Véron* obtient 41 suffrages contre 1 à M. J. *Boizard de Guise*.

Pour la seconde ligne M. J. *Boizard de Guise* obtient 21 suffrages; il y a 17 bulletins blancs et 2 bulletins nuls.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne..... M. MARCEL VÉRON.

En seconde ligne..... M. JACQUES BOIZARD DE GUISE.

Dans la formation d'une liste de trois candidats à la Chaire de Céramique, verrerie, chaux et ciments, vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne M. H. *Lafuma* obtient 41 suffrages contre 2 à M. P. *Brémond*; il y a 1 bulletin nul.

Pour la seconde ligne M. P. *Brémond* obtient 33 suffrages; il y a 6 bulletins blancs et 1 bulletin nul.

Pour la troisième ligne M. L. *Chassevent* réunit l'unanimité des suffrages.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne..... M. HENRI LAFUMA.

En seconde ligne..... M. PIERRE BRÉMOND.

En troisième ligne..... M. LOUIS CHASSEVENT.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Petites planètes. Tables de coordonnées héliocentriques et données concernant les oppositions, par G. FAYET.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *La distribution finale des valeurs voisines de la médiane.* Note ⁽¹⁾ de M. E. J. GUMBEL, présentée par M. Hadamard.

Pour une distribution initiale $w(x)$ et pour N observations, les distributions de la $m^{\text{ième}}$ valeur d'en haut et d'en bas sont ⁽²⁾

$$(1) \quad \begin{cases} w_m(x) = \binom{N}{m} m W^{N-m} (1-W)^{m-1} w(x), \\ {}_m w(x) = \binom{N}{m} m (1-W)^{N-m} W^{m-1} w(x). \end{cases}$$

Introduisons $m = Np$, $N - m = Nq$. Les dominantes \tilde{u}_m et ${}_m \tilde{u}$ des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs sont les racines de

$$(2) \quad \frac{Nq}{W} w - \frac{Np-1}{1-W} w + \frac{w'}{w} = 0, \quad \frac{Nq}{1-W} w - \frac{Np-1}{W} w - \frac{w'}{w} = 0.$$

Pour la distribution exponentielle $w(x) = 2e^{-1}e^{-|x|}$, ces équations conduisent à

$$(3) \quad W(\tilde{u}_m) = q = 1 - W({}_m \tilde{u}).$$

La médiane \tilde{x} d'une distribution initiale étant définie par $W = 1/2$, on appelle les $m^{\text{ièmes}}$ valeurs telles que $p \approx 1/2 \approx q$ *voisines de la médiane*. Pour une distribution initiale, telle que la médiane ne soit pas trop éloignée de la dominante, les troisièmes termes dans (2) peuvent être négligés par rapport aux deux autres ⁽³⁾. Donc les dominantes des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs voisines de la médiane, données par

$$(4) \quad W(\tilde{u}_m) = q \frac{N}{N-1} = 1 - W({}_m \tilde{u})$$

dérivent, pour des valeurs suffisamment grandes de N , des équations (3) valables pour les $m^{\text{ièmes}}$ valeurs extrêmes.

La densité de probabilité des dominantes sera déduite pour N suffisam-

⁽¹⁾ Séance du 12 novembre 1934.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 965.

⁽³⁾ Je profite de cette occasion pour remercier M. Eyraud de ses conseils précieux.

ment grand par

$$(5) \quad \frac{w_m(\tilde{u}_m)}{w(\tilde{u}_m)} = \sqrt{\frac{N}{2\pi pq}} = \frac{m w(m\tilde{u})}{w(m\tilde{u})}.$$

Pour la distribution initiale de Gauss, M. Haag ⁽¹⁾ a prouvé que la distribution finale des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs voisines de la médiane est Gaussienne. On peut étendre aisément ce théorème. Posons pour les $m^{\text{ièmes}}$ valeurs

$$(6) \quad W(x) = q + y_m; \quad W(x) = p - m y,$$

et l'on obtient, d'après (1),

$$w_m(x) dx = \frac{w_m(\tilde{u}_m)}{w(\tilde{u}_m)} \left(1 \pm \frac{y}{q}\right)^{Nq} \left(1 \mp \frac{y}{p}\right)^{Np-1} dy = m w(x) dx.$$

Les signes supérieurs (inférieurs) valent pour l'équation gauche (droite) avec l'indice m à la variable y à droite (gauche). Le développement usuel du produit en y mène, d'après (5), aux distributions

$$(7) \quad w_m(x) dx = \sqrt{\frac{N}{2\pi pq}} e^{-\frac{N y^2}{2pq}} dy = m w(x) dx.$$

La condition énoncée plus haut permet de poser

$$(8) \quad W(x) \approx \frac{1}{2} + (x - \tilde{x}) w(\tilde{x}).$$

Les variables transformées seront

$$y_m = w(\tilde{x}) \left[x - \tilde{x} \mp \frac{q-p}{2w(\tilde{x})} \right] = m y.$$

Il en résulte : Les distributions finales des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs voisines de la médiane d'une distribution initiale satisfaisant à (8) sont Gaussiennes ayant en accord avec (3) l'espérance mathématique et l'écart type

$$(9) \quad \bar{u}_m = \tilde{x} \pm \frac{q-p}{2w(\tilde{x})} = m \bar{u}; \quad \sigma_m = \frac{1}{w(\tilde{x})} \sqrt{\frac{pq}{N}} = m \sigma.$$

La différence entre les $m^{\text{ièmes}}$ valeurs d'en haut et d'en bas aura une distribution Gaussienne avec l'espérance mathématique et l'écart type

$$\bar{u}_m - m \bar{u} = \frac{q-p}{w(\tilde{x})}; \quad \sigma_\Delta = \frac{1}{w(\tilde{x})} \sqrt{\frac{2pq}{N}}.$$

(¹) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1388; E. BOREL, *Traité du calcul des probabilités et de ses applications*, 4, 1; J. HAAG, *Applications au tir*, Paris, 1926.

Pour la médiane, qui, dans le sens ordinaire, n'est définie que pour N impair, il faut choisir une valeur \tilde{m} telle que $N = 2\tilde{m} - 1$, c'est-à-dire $p = 1/2 + 1/N$. Pour des valeurs suffisamment grandes, on obtient une distribution de Gauss ayant, d'après (9), l'écart type

$$(10) \quad \sigma_m = \frac{1}{2w(\tilde{x})\sqrt{N}} < \sigma_m.$$

La condition (8) a lieu pour la distribution initiale de Gauss. Donc elle se reproduit pour la $m^{\text{ième}}$ valeur, voisine de la médiane.

Mais on ne peut pas étendre ces résultats au delà de $m \approx N/2$. Car, comme la distribution de Bernoulli, les distributions des $m^{\text{ièmes}}$ valeurs mènent pour $N \rightarrow \infty$ à deux limites. Pour les valeurs extrêmes, où $p \rightarrow 0$, ou $q \rightarrow 0$, et $W \rightarrow 1$, ou $W \rightarrow 0$, le procédé antérieur (¹), parallèle à la déduction de Poisson, mène à une distribution doublement exponentielle. Pour les valeurs voisines de la médiane, où $p \approx q$ et $W \rightarrow q$ ou $W \rightarrow p$, on revient à la distribution de Gauss.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie des deux facteurs de Spearman*. Note de M. G. DARMOIS, présentée par M. Émile Borel.

Dans le but d'expliquer les liaisons qui existent entre les différentes aptitudes mentales, Spearman a proposé en 1904 sa théorie dite des deux facteurs. Après les très nombreux travaux qu'elle a suscités, un exposé d'ensemble a été fait par Spearman dans son ouvrage *Abilities of man* (1927). On peut donner à la théorie la forme suivante.

De nombreuses aptitudes mentales peuvent être considérées comme résultant d'une combinaison (linéaire) de deux facteurs (indépendants). L'un de ces facteurs est commun à toutes les aptitudes du groupe, l'autre facteur, dit spécifique, est particulier à chaque aptitude. Les facteurs spécifiques sont indépendants.

Si, dans un groupe de n aptitudes, on fait correspondre à chacune la grandeur x_i , on doit avoir

$$(1) \quad x_i = m_i g + s_i$$

les m_i étant des constantes, g le facteur commun, s_i le facteur spécifique. On considère donc que, dans la population étudiée, à chaque individu se

(¹) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1082 et 1381.

trouvent attachées n grandeurs x_i , $n+1$ grandeurs g et s_i . Ces dernières grandeurs sont indépendantes. La loi de probabilité à g constant, par exemple, est la même que la loi *a priori*. On a consacré à cette théorie de nombreux travaux mathématiques dont nous serons amenés à comparer les résultats. Nous indiquons en note (1) les principaux. La méthode naturelle nous paraît indiquée par la théorie des probabilités. En effet, pour vérifier la structure, proposée par Spearman, de la loi de probabilité de $x_1 x_2 \dots x_n$, il suffit de démontrer que la fonction caractéristique de cette loi à la forme

$$(II) \quad \Gamma = E[e^{i(u_1 x_1 + \dots + u_n x_n)}] = \Phi[m_1 u_1 + \dots + m_n u_n] \varphi_1(u_1) \dots \varphi_n(u_n),$$

Si la loi de probabilité de x_1, x_2, \dots, x_n est connue, il existe ou non une identité de la forme (II), et il ne peut en exister qu'une (à un changement près d'origine pour les g, s_i).

On peut dire que si le problème est possible, il n'a qu'une solution; les lois des probabilités des variables g, s_i seront connues. La loi de probabilité des x_i sera reconstruite à partir de $n+1$ variables indépendantes suivant des lois connues. Mais si chaque groupe x_1, x_2, \dots, x_n peut être considéré comme déduit par les formules (I) des g, s_i , il est clair que la donnée des x_i ne détermine nullement ces variables composantes. Elle les astreint seulement à suivre une loi de probabilité particulière, celle de la sous-population où le groupe des x_i est fixé.

En particulier, le facteur g , pour x_1, x_2, \dots, x_n donnés, suit une certaine loi de probabilité liée, dont on peut dire qu'elle est l'élément essentiel de la théorie, puisqu'elle répond à cette question :

Que peut-on dire du facteur général d'un individu quand on connaît les aptitudes x_1, x_2, \dots, x_n ?

Le problème dans la réalité. — On ne connaît que les mesures x_1, x_2, \dots, x_n faites sur une population assez étendue. On ne peut qu'estimer certains paramètres de la loi de probabilité. On s'est borné aux moments du premier et du deuxième ordre, moyennes, dispersions, coefficients de corrélation, qui présentent déjà quelques difficultés et incertitudes.

(1) J. C. M. GARNETT, *Proc. Roy. Soc., A*, 96, 1919, p. 91; *Nature*, 132, 1933, p. 676; C. SPEARMAN, *Proc. Roy. Soc., A*, 101, 1922, p. 94; E. B. WILSON, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 14, 1928, p. 283; H. B. HEYWOOD, *Proc. Roy. Soc., A*, 134, 1931, p. 486; H. T. H. PIAGGIO, *Mathematical Gazette*, 17, n° 232, 1933, p. 40; J. O. IRWIN, *Brit. J. Psych.*, 23, 1933, p. 373.

L'attention s'est donc portée d'abord sur les conditions nécessaires, résultant de (II) et qui s'imposent au moment du deuxième ordre. Posons

$$E(g) = E(S_i) = E(x_i) = 0, \quad E(g^2) = 1, \quad E(S_i^2) = \lambda_i^2.$$

On a les conditions nécessaires

$$(II') \quad E[u_1 x_1 + \dots + u_n x_n]^2 = \lambda_1 u_1^2 + \dots + \lambda_n u_n^2 + [m_1 u_1 + \dots + m_n u_n]^2.$$

On en déduit que si C_{ik} désigne $E(x_i x_k)$, on a $C_{ik} = m_i m_k$ et

$$(III) \quad C_{ik} C_{hl} - C_{ih} C_{kl} = 0.$$

Les conditions (III) peuvent être soumises à vérifications. On voit aisément qu'elles entraînent pour C_{ik} la forme $m_i m_k$ ou $-m_i m_k$, et que la première forme assure l'identité (II') si le plus petit des λ_i^2 qui en résulte est positif. La forme $-m_i m_k$ ne fournit pas d'identité (II').

La condition (II') n'est évidemment pas suffisante en général, puisqu'elle suppose seulement que les coefficients de corrélation de g , s_i sont nuls, sans que ces variables soient indépendantes. Elle est suffisante si les g , s_i suivent des lois de Gauss.

Signification de (II'). — Si l'on considère des variables g , S_i astreintes aux conditions déjà écrites, telles de plus que leurs coefficients de corrélation soient nuls, les formules (I) définissent une loi de probabilité qui a les mêmes moments du premier et du deuxième ordre que la loi x_1, x_2, \dots, x_n .

Pourrait-on aller plus loin et prolonger la loi à $n+1$ variables g , s_i de manière à obtenir rigoureusement la loi des x_i .

La chose est possible d'une infinité de manières. Ce qui nous intéresse surtout est la loi de probabilité liée de g , connaissant x_1, x_2, \dots, x_n .

On peut, d'une infinité de manières, choisir cette loi liée de façon que les coefficients de corrélation de g avec x_1, x_2, \dots, x_n soient connus.

La surface de régression de g en x_1, x_2, \dots, x_n , tout en étant arbitraire dans une large mesure, a cependant pour hyperplan moyen (au sens des moindres carrés) un hyperplan déterminé.

D'autre part, si les écarts types liés de g comportent aussi une large part d'arbitraire, la valeur moyenne du carré de la distance à l'hyperplan moyen a une valeur déterminée $1 - R^2$.

L'emploi des seuls moments du deuxième ordre astreint donc la loi liée de g à deux conditions qui permettent des estimations (valables en moyenne) de la moyenne liée et de l'erreur possible.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation de la fonction qui est donnée par son développement en série de Dirichlet.* Note de MM. J. R. BRAÏTZEFF, présentée par M. Hadamard.

Soit donnée la série de Dirichlet

$$(1) \quad f(s) = \sum_0^{\infty} a_n e^{-s\lambda_n} \quad (\lambda_n > 0, \lambda_{n+1} > \lambda_n, \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \infty);$$

$$(1') \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n \sqrt{|a_n|} = \frac{1}{R} \quad (R \geq 1).$$

Construisons l'étoile principale A (1) de Mittag-Leffler relative à la relation (1).

En posant $e^{-s} = z$, $s = \log 1/z$, nous avons

$$\Theta(z) = \sum_0^{\infty} a_n z^{\lambda_n}.$$

Au plan de la variable complexe s correspond ici une surface R de Riemann à une infinité de feuilletés relative à la fonction $\log z$ et à l'étoile A, une autre étoile A' (*loc. cit.*, p. 85).

Considérons la série

$$(3) \quad F_x(x, z) = \sum_1^{\infty} x^n n e^{-n} \psi_x(n^x z);$$

$$(3') \quad \psi_x(n^x z) = \sum_0^{\infty} \frac{\alpha_q (n^x z)^{\lambda_q}}{\Gamma(\alpha \lambda_q + 2)},$$

z étant un point déterminé qui est situé quelque part à l'intérieur de l'étoile A' et α est quelque quantité contenue dans l'intervalle $0 < \alpha \leq 1$.

On démontre, de même que dans notre Mémoire cité (p. 88), que la série à double entrée

$$(4) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} x^n n e^{-n} \frac{\alpha_l n^{\alpha \lambda_l} z^{\lambda_l}}{\Gamma(\alpha \lambda_l + 2)}$$

converge absolument à la condition que $|x| < e^{-\beta}$, où β est un nombre positif.

(1) Voyez mon Mémoire : *Mathem. Ann.*, 109, 1, 1933, p. 84.

Nous avons donc

$$(5) \quad F_{\alpha}(x, z) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{a_{\ell} z^{\lambda_{\ell}}}{\Gamma(\alpha \lambda_{\ell} + 2)} \sum_1^{\infty} n^{\alpha \lambda_{\ell}} (e^{-1} x)^n.$$

En se servant de la formule connue (*loc. cit.*, p. 88) :

$$(6) \quad \sum_1^{\infty} n^{\alpha \lambda_{\ell}} (e^{-1} x)^n = \Gamma(\alpha \lambda_{\ell} + 2) \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\left(\log \frac{e}{x} + 2k\pi i\right)^{\alpha \lambda_{\ell} + 2}},$$

on obtient

$$(7) \quad F_{\alpha}(x, z) = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\left(1 + \log \frac{1}{x} + 2k\pi i\right)^2} \theta \left[\frac{z}{\left(1 + \log \frac{1}{x} + 2k\pi i\right)^{\alpha \lambda_{\ell} + 2}} \right].$$

Par les procédés exposés par nous dans le Mémoire cité, on démontre, en se servant de la formule (7), qu'il existe une relation simple entre les points ξ et η des fonctions correspondantes $\theta(z)$ et $F_{\alpha}(x, z)$,

$$(8) \quad \eta = \exp. \left[1 - \left(\frac{1}{\xi} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \right].$$

Le point $x=1$ reste un point simple de la fonction $F_{\alpha}(x, z)$ si z est situé à l'intérieur du domaine A' ou s'il coïncide avec un point quelconque de sa borne, excepté un point singulier de la fonction $\theta(z)$.

Soit $z = \rho e^{pi}$. On conclut de l'expression (8) que si

$$(9) \quad \rho^{\frac{1}{\alpha}} \cos \frac{\varphi - \pi}{\alpha} < |\xi|^{\frac{1}{\alpha}},$$

c'est-à-dire si z est situé à l'intérieur de l'étoile $B^{(\alpha)}$ de Mittag-Leffler relative à la fonction $\theta(z)$, le point $x=1$ est contenu à l'intérieur du cercle de convergence de la série (3) et la série

$$(10) \quad F_{\alpha}(1, z) = \sum_1^{\infty} n e^{-n} \psi_{\alpha}(n^{\alpha} z)$$

est donc convergente.

Supposons que z est un point quelconque intérieur au domaine $B^{(\alpha)}$. On déduit facilement de la formule (7), pour la fonction $\theta(z)$, l'expression analytique

$$(11) \quad \theta(z) = \Delta \lim_{\alpha \rightarrow 0} F_{\alpha}(1, z),$$

$$(11') \quad \frac{1}{\Delta} = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(1 + 2k\pi i)^{\alpha}}.$$

Cette formule a lieu à l'intérieur du domaine A' de la surface R . En revenant à la variable s , nous avons la représentation de la fonction $f(s)$

$$(12) \quad f(s) = \Delta \lim_{\alpha \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-n} \psi_{\alpha}(n^{\alpha} e^{-s}),$$

à l'intérieur de l'étoile principale A .

La méthode exposée peut être appliquée à quelques autres expressions analytiques : à l'intégrale de Stieltjès

$$(13) \quad \varphi(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) d\alpha(t),$$

aux séries de facultés, etc.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence en moyenne quadratique.*

Note (1) de M. PIERRE BERGEOT, présentée par M. Émile Borel.

Nous donnons quelques résultats sur la corrélation existant entre la convergence en moyenne quadratique et la convergence uniforme :

THÉOREME I. — Soit sur un segment (a, b) : 1° une fonction $f(x)$ de carré sommable (L) (2); 2° un système complet de fonctions continues $\varphi_n(x)$

($n = 0, 1, 2, \dots$) orthonormées; 3° une suite de fonctions $\Phi_n(x) = \sum_{i=0}^{i=n} a_i^{(n)} \varphi_i(x)$

($n = 0, 1, 2, \dots$) convergente en moyenne quadratique vers la fonction $f(x)$ (nous désignons par r_n^2 l'écart quadratique moyen). Si, sur un segment (α, β) tel que $a \leq \alpha < \beta \leq b$, $f(x)$ est développable en série uniformément convergente de fonctions $\varphi_n(x)$, série obtenue selon le procédé de Fourier, si nous désignons

par $M_{\alpha, \beta}^{(n)}$ le maximum sur (α, β) de $\sqrt{\sum_{i=0}^{i=n} \varphi_i^2(x)}$, et si étant donné arbitrairement

un nombre positif ε on peut trouver un entier positif N tel que pour tout entier $n > N$ on ait $r_n \times M_{\alpha, \beta}^{(n)} < \varepsilon$, alors la suite des fonctions $\Phi_n(x)$ converge uniformément vers $f(x)$ sur (α, β) .

Désignons en général par la notation $[F(x)]_n$ le développement d'ordre n d'une fonction $F(x)$ en série de fonctions $\varphi_n(x)$ obtenue suivant le procédé

(1) Séance du 19 novembre 1934.

(2) Au sens de Lebesgue.

de Fourier. Posant $R_n(x) = f(x) - \Phi_n(x)$, on a

$$[R_n(x)]_n = [f(x)]_n - \Phi_n(x), \quad \text{car} \quad [\Phi_n(x)]_n = \Phi_n(x).$$

d'où

$$(1) \quad |f(x) - \Phi_n(x)| \leq |[R_n(x)]_n| + |f(x) - [f(x)]_n|.$$

Or

$$[R_n(x)]_n = \sum_{i=0}^{i=n} \lambda_i^{(n)} \varphi_i(x) \quad \text{avec} \quad \lambda_i^{(n)} = \int_a^b [f(x) - \Phi_n(x)] \varphi_i(x) dx,$$

d'où

$$|[R_n(x)]_n| \leq \sqrt{\sum_{i=0}^{i=n} [\lambda_i^{(n)}]^2} \times \sqrt{\sum_{i=0}^{i=n} \varphi_i^2(x)}.$$

Compte tenu de (1) et de l'inégalité évidente

$$\sum_{i=0}^{i=n} [\lambda_i^{(n)}]^2 \leq \int_a^b [f(x) - \Phi_n(x)]^2 dx = \eta_n^2.$$

on a

$$(2) \quad |f(x) - \Phi_n(x)| \leq \eta_n \times \sqrt{\sum_{i=0}^{i=n} \varphi_i^2(x) + |f(x) - [f(x)]_n|}.$$

De (2) on déduit immédiatement le théorème énoncé.

Ce théorème conduit aux résultats suivants :

THÉOREME II. — Soit sur un segment $(-1, +1)$: 1° Une fonction $f(x)$ de carré sommable (L); 2° Une suite de polynomes $Q_n(x)$, (n indiquant le degré) convergente en moyenne quadratique vers $f(x)$; soit η_n^2 l'écart quadratique moyen.

A. Si $f(x)$ est développable en série uniformément convergente de polynomes de Legendre sur $(-1, +1)$ et si étant donné arbitrairement le nombre positif ε on peut trouver l'entier positif N tel que pour tout entier positif $n > N$ on ait $n\eta_n < \varepsilon$, alors la suite des polynomes $Q_n(x)$ converge uniformément vers $f(x)$ sur le segment $(-1, +1)$.

B. Si $f(x)$ est développable en série uniformément convergente de polynomes de Legendre sur le segment (α, β) , $(-1 < \alpha < \beta < +1)$, et si étant donné ε on peut trouver N tel que pour tout $n > N$ on ait

$$\eta_n \sqrt{1 + \frac{K}{1 - \mu^2}} n < \varepsilon,$$

où K est une constante absolue et où $1 - \mu^2$ est le plus petit des nombres fixes $1 - \alpha^2$, $1 - \beta^2$, alors les polynômes $Q_n(x)$ forment une suite uniformément convergente vers $f(x)$ sur le segment (α, β) .

Prenons, en effet, pour fonction $\varphi_n(x)$ du théorème I les polynômes de Legendre normés $\overline{P}_n(x)$. Pour la partie A du théorème II, on voit que la fonction $Q_n(x)$, telle que $Q_n(x) = [Q_n(x)]_n$, est substituée à la fonction $\Phi_n(x)$ du théorème I. En outre, pour $-1 \leq x \leq +1$, on a

$$|\overline{P}_j(x)| \leq \sqrt{\frac{2j+1}{2}}, \quad \text{d'où} \quad [M_{[-1, +1]}^{(n)}]^2 \leq \frac{(n+1)^2}{2}.$$

Pour la partie B, x étant pris à l'intérieur de $(-1, +1)$, on a, d'après une formule connue, pour le polynôme de Legendre (non normé) $\Lambda_j(x)$,

$$|\Lambda_j(x)| < \frac{h}{\sqrt{j} \sqrt{1-x^2}}, \quad \text{d'où, pour } \alpha \leq x \leq \beta, \quad |\overline{P}_j(x)| < \frac{h}{\sqrt{1-\mu^2}} \sqrt{\frac{2j+1}{2j}},$$

h étant une constante absolue. On en déduit

$$[M_{[\alpha, \beta]}^{(n)}]^2 < \frac{1}{2} + \frac{h^2}{1-\mu^2} \left(n + \frac{n}{2} \right).$$

Une combinaison simple du théorème I et de la partie A du théorème II permet d'énoncer le corollaire suivant :

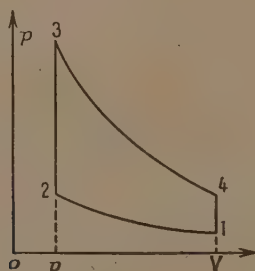
COROLLAIRE. — Soit $f(x)$ développable en série de polynômes de Legendre uniformément convergente sur $(-1, +1)$. Soit $F_n(x)$ une suite de fonctions qui converge en moyenne quadratique vers $f(x)$. Soit γ_n^2 l'écart quadratique moyen.

Si étant donné un nombre positif arbitraire ε on peut trouver N tel que pour tout $n > N$ on ait $n\gamma_n < \varepsilon$ alors de la suite $F_n(x)$ on peut déduire une nouvelle suite $[F_n(x)]_n$ où $[F_n(x)]_n$ désigne le développement d'ordre n de $F_n(x)$ en série de Legendre et qui converge uniformément vers $f(x)$ sur le segment $(-1, +1)$.

Parallèlement, en combinant le théorème I avec la partie B du théorème II, on peut établir un corollaire analogue lorsque $f(x)$ est développable en série de Legendre uniformément convergente seulement sur (α, β) intérieur à $(-1, +1)$.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Conditions imposées aux caractéristiques de fonctionnement des moteurs à explosion par la nécessité d'éviter les régimes détonants.* Note ⁽¹⁾ de M. **MAX SERRUYS**, présentée par M. Émile Jouguet.

On sait qu'un moteur à explosion, réalisé suivant un type de construction déterminé et utilisant un carburant donné, ne peut fonctionner correctement avec une compression volumétrique supérieure à une certaine valeur. On conçoit donc que, si les conditions de refroidissement et de régime angulaire sont maintenues constantes, et si l'avance à l'allumage est réglée dans tous les cas de manière à réaliser le maximum de rendement compatible avec les autres conditions de fonctionnement considérées, il soit possible de faire correspondre à chaque valeur du taux de compression volumétrique une valeur du taux de remplissage massique (ou de la pres-



sion de fin d'admission) et une valeur de la puissance effective qui ne peuvent être dépassées sans provoquer le cognement. On définit ainsi deux relations : l'une entre le taux de compression r et la pression en fin d'admission p_1 , l'autre entre r et la puissance effective W , qui peuvent être déterminées expérimentalement.

On trouvera, dans ce qui suit, d'une part une méthode de calcul permettant la détermination *a priori* de ces relations à partir de la *théorie de l'inflammation nucléaire* que nous avons exposée dans notre Note du 23 avril 1934, et, d'autre part, des résultats expérimentaux permettant la comparaison entre les conclusions du calcul et les faits.

Dans ce qui suit, nous allons, pour plus de simplicité, raisonner sur un diagramme théorique de Beau de Rochas 1, 2, 3, 4 (*fig.*) caractérisé par

(¹) Séance du 19 novembre 1934.

un taux de compression $r = V/c$, mais il est facile de vérifier que le résultat ne serait pas sensiblement modifié si l'on raisonnait sur un diagramme de forme normale. D'autre part, nous calculerons la quantité de chaleur q rapportée à l'unité de masse d'après l'accroissement de pression au cours de la combustion *mesuré sur un diagramme réel*, et nous admettrons que cette quantité ne dépend ni de la compression volumétrique préalable, ni de la pression d'admission. Enfin nous supposerons que la température d'admission T_1 est constante.

Dans ces conditions on peut écrire, en désignant par c la chaleur spécifique moyenne à volume constant : $T_3 - T_2 = q/c$, et, en admettant que les gaz sont parfaits, on aura $p_1 v_1 = mRT_1$, $p_2 v_2 = mRT_2$, $p_3 v_3 = mRT_3$, d'où

$$p_3 - p_2 = \frac{mR}{v_2} (T_3 - T_2) = \frac{p_1 v_1}{T_1 v_2} \frac{q}{c}$$

et, comme $p_2 = r^\gamma p_1$,

$$p_3 = p_1 \left(r^\gamma + \frac{r}{T_1} \frac{q}{c} \right),$$

La relation cherchée s'exprimera évidemment d'après la théorie de l'inflammation nucléaire par le fait que la température t_3 et la pression p_3 des gaz non brûlés, *immédiatement avant le point 3 du cycle*, ont atteint la limite à partir de laquelle les réactions deviennent très rapides pour le carburant considéré et, comme dans le cas qui nous occupe, on a évidemment

$$t_3 = T_1 \left(\frac{p_3}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = f(p_3),$$

il suffira d'écrire finalement que $p_3 = \text{const.}$ pour exprimer qu'on se trouve toujours à la limite du cognement.

On a ainsi

$$p_1 \left(r^\gamma + \frac{r}{T_1} \frac{q}{c} \right) = \text{const.}$$

et l'on aura la relation entre r et W en remarquant que la puissance est sensiblement proportionnelle au produit de la pression de fin d'admission p_1 par le rendement théorique du cycle, ce qui donne

$$\frac{W}{I} \times \left(r^\gamma + \frac{r}{T_1} \frac{q}{c} \right) = \text{const.}$$

Nous avons appliqué cette formule à un cas pratique se rapprochant

autant que possible des conditions théoriques (gros moteur, régime rapide, chambre de combustion compacte) en calculant la température de fin d'admission à l'aide du diagramme et de l'analyse des gaz d'échappement, ce qui nous a donné $T_1 = 350^\circ$.

Nous avons déterminé d'autre part les mêmes chiffres expérimentalement à l'aide d'un moteur dont on a fait varier simultanément la compression et la pression de fin d'admission en maintenant aussi bien que possible les autres facteurs invariables.

Les résultats obtenus par ces deux procédés sont résumés dans le tableau suivant :

Taux de compression.	Puissance calculée.	Puissance mesurée.
5,5.....	10,7	10,7
6,36.....	9,8	9,68
7,25.....	8,64	8,45

Si l'on tient compte de la difficulté d'effectuer de pareilles mesures avec une grande précision, de l'influence relative croissante des frottements mécaniques dans les trois cas considérés et des variations de la température en fin d'admission T_1 dues à la présence d'une quantité variable de gaz brûlés, on peut admettre que le recoupement réalisé est suffisamment approché pour qu'on puisse le considérer comme une confirmation *a posteriori* de la théorie de l'inflammation nucléaire.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Méthode pour l'appréciation à priori de l'effet du choc des combustibles*. Note de M. **MARCUS BRUTZKUS**, présentée par M. Émile Jouguet.

Une marche régulièrement progressive du processus d'oxydation du combustible dans les moteurs qui ne donne pas de choc, ou une marche brusque de ce processus qui cause des chocs se présente comme une qualité individuelle de chaque corps chimique. L'effet de choc est le résultat de l'apparition instantanée d'une augmentation considérable de la pression dans le cylindre. L'augmentation de la pression ne peut provenir que des deux phénomènes suivants :

Le premier phénomène c'est l'accroissement de la pression par suite du dégagement de chaleur. C'est le facteur le plus important. Dans ce phénomène il y a un fait de la plus grande importance, c'est que le pouvoir calo-

rifique compté non par unité de masse du combustible, mais par litre d'air nécessaire à sa combustion, a la même valeur pour tous les hydrocarbures liquides, à quelques centièmes de calorie près, ainsi que le montre la colonne 6 du tableau suivant (environ 1 K/cal pour le litre de cylindrée à 0° C. et 760^{mm}). C'est pour cette raison que ce facteur prédominant peut être négligé en première approximation dans la comparaison des différents corps au point de vue de leur effet de choc.

Le second phénomène en question c'est l'augmentation de la quantité de molécules. Dans un travail récent ⁽¹⁾ l'opinion a été exprimée que l'effet de choc doit être attribué à la décomposition pyrogénée brusque, *avant l'oxydation*, des molécules du combustible en deux ou plusieurs molécules plus simple. De telles décompositions seraient accompagnées d'une absorption de chaleur et ce que l'on aurait gagné en pression par l'augmentation de la quantité de molécules serait perdu par la perte de température. Même si une telle décomposition était démontrée, le résultat final ne pourrait être que peu important ou même négatif.

Par contre la variation de la quantité de molécules dans la combustion joue un rôle important. Ces variations, pour des combustibles différents, oscillent entre — 33 pour 100 (par exemple pour CO et H²) et + 30 pour 100 (par exemple pour sédécane C¹⁰H²²) et influencent assez considérablement la pression résultante. Mais la variation de la quantité de molécules a aussi une grande influence sur la marche même de la réaction, comme il a été démontré dans mes essais mentionnés ci-dessous ⁽²⁾.

C'est pourquoi on peut se demander si la variation de la quantité de molécules dans la combustion ne joue pas un rôle très important dans l'effet de choc et *ne peut pas servir pour l'appréciation* à priori de cet effet pour les combustibles pratiquement utilisés. Cette idée se vérifie bien avec les corps dont les formules ne présentent pas d'embranchements. Quand la formule présente des embranchements, comme, par exemple, HO, NH², CH³, C²H⁵, C³H⁷, etc., on peut conserver la même idée, en calculant la variation du nombre de molécules de la manière suivante : on déduit de la formule chimique respectivement H²O, NH³, CH⁴, C²H⁶, C³H⁸, etc. et l'on calcule la variation seulement pour le reste de la molécule.

⁽¹⁾ F. O. RICE, *Ind. Eng. Chemistry*, 23, 1934, p. 250.

⁽²⁾ *Contribution à la théorie des moteurs à combustion interne* (Paris, 1923), et l'article *Contribution à la théorie des combustibles pour les moteurs* (*Bulletin de la Société d'Encouragement de l'Ind. Nat.*, mai 1924).

TABLEAU.

Corps.	Formules.	Nombres		Variations des nombres de molécules.	Cal/lit d'air.
		en octanes.	en aniline.		
Aniline	$C^6H^5NH^2$	3	4	0,0	0,996
Triméthylpentane (Isooc- tane)	$C^8H^9(CH^3)^3$	—	+16	6,7	0,990
n-Décane	$C^{10}H^{22}$	—	—30	27,3	1,000
n-Nonane	C^9H^{20}	—	—28	26,6	0,989
n-Octane	C^8H^{18}	20	—21	26,0	0,992
n-Heptane	C^7H^{16}	27	—14	25,0	0,985
n-Hexane	C^6H^{14}	37	—6	23,8	1,000
Décahydronaphtalène....	$C^{10}H^{18}$	50	—3	22,6	0,986
n-Pentane	C^5H^{12}	—	1	22,2	0,988
2-Méthylpentane	$C^5H^{11}.CH^3$	51-52	4	17,7	0,990
Cyclohexane	C^6H^{12}	54	7	20,0	1,000
Méthylcyclopentane	$C^5H^9.CH^3$	56-57	4	12,5	1,000
Cyclopentane	C^5H^{10}	59-60	14	17,6	0,995
Méthylcyclohexane	$C^6H^{11}.CH^3$	62	5	15,8	1,000
Cyclopentène	C^5H^8	62-63	16	12,5	0,990
Tétrahydronaphtalène....	$C^{10}H^{12}$	65	—	14,3	0,990
Méthylcyclopentène	$C^5H^7.CH^3$	67-68	20	6,7	0,992
Dyméthylcyclohexane ...	$C^6H^{10}(CH^3)^2$	67-68	4-6	11,1	0,992
Styrolène	C^8H^8	69	—	9,1	0,993
2,3-Diméthylbutane	$C^4H^8(CH^3)^2$	69-70	13-19	7,7	0,990
4-Méthylpentène-2	$C^5H^9.CH^3$	69-70	14	12,5	0,990
Éthylbenzène	$C^6H^5.C^2H^5$	70	19	0,0	0,992
Toluène	$C^6H^5.CH^3$	73	15	0,0	0,985
Cyclopentadiène	C^5H^6	74-75	29-39	6,6	0,990
Xylène	$C^6H^4(CH^3)^2$	77-78	17-26	—6,7	0,985
Benzène	C^6H^6	77-80	10	5,9	0,987
Dihydrobenzène	C^6H^8	79-80	—	11,1	1,004
Alcool éthylique	$C^2H^5.HO$	83	—	0,0	1,030
Éther éthylique	$C^2H^5.O.C^2H^5$	fort détonant	—	28,6	1,045
Alcool butylique	$C^4H^9.HO$	peu détonant	—	14,3	1,016
Nitroglycérine	$C^3H^5.(NO^2)^3$	—	—	625,0	—

Le tableau ci-dessus justifie cette affirmation. Les corps y sont rangés d'après leur nombre d'octanes (col. 3) ⁽¹⁾. La colonne 4 montre leur nombre

⁽¹⁾ D'après FR. HOFFMANN, K. LANG et KURT, *Brennstoff-Chemie*, 13, 1932, p. 161; 14, 1933, p. 103. Le tableau contient tous les corps étudiés par ces auteurs.

d'aniline⁽¹⁾. La colonne 5 montre les variations respectives de molécules dans la combustion, calculées, comme il a été mentionné ci-dessus. Il résulte de ce tableau qu'il existe *un assez bon parallélisme* entre l'augmentation de la quantité de molécules dans la combustion et l'effet de choc du combustible : *plus cette variation est grande, plus l'effet de choc est grand aussi*.

Ainsi la variation de la quantité de molécules à la combustion d'un combustible peut servir pour l'appréciation *a priori* de son effet de choc.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *La diffusion des éléments à l'état solide, un nouvel aspect*. Note de M. BINAYENDRA NATH SEN, présentée par M. G. Urbain.

I. Le phénomène de la diffusion d'un élément dans un autre à l'état solide, qui a été étudié par plusieurs investigateurs, semble avoir été mal compris. Pourtant il semble que beaucoup de lumière puisse être jetée sur le phénomène par une étude soignée des distances minimum d'approche des atomes pour les éléments dont la diffusion a été observée. L'auteur se contente ici de montrer qu'une relation nette existe entre ces distances et le sens de la diffusion. La nature de cette relation est mise en évidence dans le tableau ci-après, dans lequel les valeurs des distances minimum d'approche des atomes pour les différents éléments sont empruntées à Sir W. Bragg⁽²⁾.

D'après ce tableau, dont il fallait exclure les données sur la diffusion à température élevée, faute de connaissances relatives aux distances minima d'approche des atomes pour ces températures mêmes, la règle suivante peut s'énoncer :

Dans un système de deux éléments à l'état solide en contact, la diffusion est possible dans un sens tel que l'élément qui pénètre dans l'autre est celui pour lequel la distance minimum d'approche de ses atomes présente la valeur la moins élevée.

2. Il y a lieu de remarquer enfin que le phénomène de diffusion est assimilable à la formation d'un amalgame, pour laquelle l'auteur a déjà

(1) D'après les travaux de LOVELL, CAMPBELL et BOYD, *Ind. Eng. Chemistry*, 23, 1931, p. 26 et 555; 25, 1933, p. 1107; 26, 1934, p. 475.

(2) *X-Ray and Crystal structure*, 5^e édition, p. 163.

montré une relation analogue (¹). La seule différence est que la formation d'amalgame est beaucoup plus rapide et détermine la rupture du réseau métallique, tandis que le processus de diffusion est assez lent pour que la rupture du réseau métallique ne soit pas possible.

Système.	Distance minimum d'approche des atomes.	Sens de la diffusion.
Cuivre-Platine.	Cu... $2,54 \times 10^{-8}$ cm	Le cuivre se répand dans le platine (²).
	Pt... $2,78 \times 10^{-8}$ cm	
Cuivre-Zinc....	Cu... $2,54 \times 10^{-8}$ cm	Le cuivre se répand dans le zinc (³).
	Zn... $\begin{cases} 2,67 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ 2,92 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{cases}$	
Fer-Argent....	Fe... $2,54 \times 10^{-8}$ cm	Le fer se répand dans l'argent (⁴).
	Ag... $2,876 \times 10^{-8}$ cm	
Or-Plomb.....	Au... $2,88 \times 10^{-8}$ cm	L'or se répand dans le plomb (⁵).
	Pb... $3,48 \times 10^{-8}$ cm	
Fer-Carbone...	C.... $1,50 \times 10^{-8}$ cm	Le carbone se répand dans le fer (⁶).
	Fe... $2,54 \times 10^{-8}$ cm	

ONDES HERTZIENNES. — *Sur les échos des ondes courtes et les tentatives d'explication de ces phénomènes.* Note (¹) de M. ALBERT TURPAIN, présentée par M. A. Cotton.

Je ne m'occuperai que des échos qu'on appelle souvent *échos-radio* caractérisés par des intervalles de temps inférieurs à 1 seconde et que l'on a attribués à des réflexions sur des couches hypothétiques dites d'Heaviside-Kennely.

Faits observés. — Les ondes d'un poste A-émetteur arrivent au poste B-récepteur plusieurs fois, à des intervalles différents correspondant à des parcours AB effectués avec la vitesse de 300000 km par seconde sur le grand cercle passant par A et B. Soit c_0 l'angle (en degrés) correspondant à l'arc

(¹) SEN, *Chemical News*, 145, n° 3774, 1932, p. 93; *Zeit. anorg. Chem.*, 212, 1933, p. 410.

(²) GORE, *The Art of Electrometallurgy*, London, 1877, p. 47.

(³) LANGBEIN et BRAUNT, *The Electrodeposition of Metals*, Philadelphia, 1891, p. 133.

(⁴) HOWELL, *Nature*, 1906, p. 73, 464.

(⁵) ROBERT AUSTEN, *Bakerian Lecture (Phil. Trans. Roy. Soc. London, 187 A. 1896, p. 383)*.

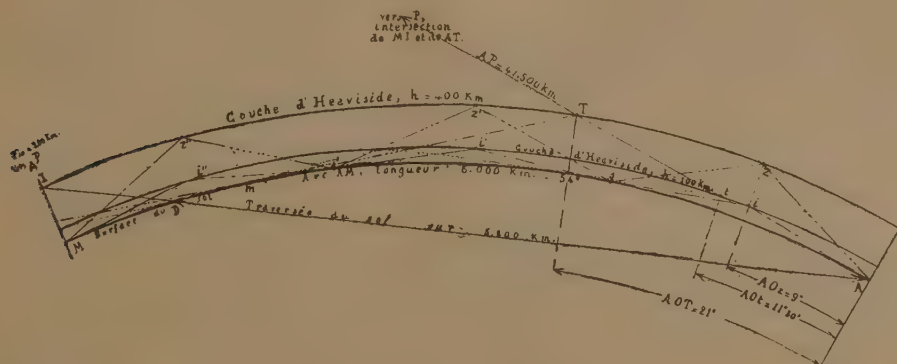
(⁶) WEYL, *Metallurgie*, 7, 1910, p. 440.

(⁷) Séance du 12 novembre 1934.

le plus court, l'écho direct correspond à l'arc c_0 , les échos indirects, aux arcs $360^\circ - c_0 = l_0$; $c_0 + 360^\circ$; $l_0 + 360^\circ$; $c_0 + 2 \times 360^\circ$; $l_0 + 2 \times 360^\circ$, et aux parcours correspondants. Ces divers échos ont effectivement été observés ⁽¹⁾.

Explication donnée. — Ces échos radio seraient dus à une ou plusieurs réflexions totales sur une couche réfléchissante qu'on situe à des hauteurs h , variant de 100 à 400^{km} suivant des observations faites dans des conditions identiques.

Traçons le graphique correspondant aux données des expériences de Geltow ($\lambda = 15^m$ et $\lambda = 21^m$) $AB = 12000^m$ (A, station de Geltow; B, station de Rio).



Écho radio direct. — N'admettons qu'une seule réflexion totale sur une couche d'Heaviside à $h = 400^m$; la propagation chemine alors suivant $ADID'B$ ⁽²⁾; elle doit pénétrer le sol sur 5200^{km} avant réflexion en I et, tout étant symétrique par rapport à MI, pénétrer encore le sol de 5200^{km} après réflexion. C'est inadmissible. Suivons alors le trajet tangentiel AP; P, non représenté, intersection de MI et de AT prolongés, est à 4200^{km} au-dessus de M. Les ondes auraient cheminé 83000^{km}, soit pendant plus de 2/7 de seconde, or, l'expérience indique 1/25 de seconde. Astreintes à se réfléchir sur une couche $h = 400^m$, et à suivre AT au départ, les ondes

⁽¹⁾ H. RUKOP, *Atti del Congresso Internazionale di telegrafia e telefonia*, Como, 10-15 settembre 1927, p. cx et 721, Roma, 1932.

⁽²⁾ On n'a figuré que la moitié AM de l'arc AB, MI étant axe de symétrie de la figure complète; les lettres affectées d'un indice dans le texte désignent des points symétriques des points marqués.

n'atteindront pas le sol en B, mais à 2800^{km} en deçà ou au delà. Pour atteindre B sans pénétrer le sol, le trajet sera $A z s z' s' z'' M z'' s' z' s z B$. Il y aurait onze réflexions totales sur le sol et la couche $h = 400^{\text{km}}$. Si $h = 100^{\text{km}}$ le trajet serait $A i s i' s' i'' M i'' s' i' i' i_1 i_2 i_3$. Les angles au centre des points successifs de réflexion totale doivent : 1° être inférieurs à l'angle AOT (O, centre du globe) angle de 21° pour $h = 400^{\text{km}}$, de $11^\circ 30'$ pour $h = 100^{\text{km}}$; 2° être sous-multiple de $\text{AOM} = 54^\circ$. L'angle de 9° , ainsi choisi, pour $h = 400^{\text{km}}$ répond à un minimum de réflexions. Déplaçons T sur AP et cherchons, pour un nombre donné n de réflexions, quel est h ; on trouve : pour $n = 1$, $h = 4200^{\text{km}}$; $n = 3$, $h = 800^{\text{km}}$; $n = 5$, $h = 290^{\text{km}}$; $n = 7$, $h = 180^{\text{km}}$; $n = 9$, $h = 73^{\text{km}}$; $n = 11$, $h = 66^{\text{km}}$.

Échos radio indirects. — L'arc l_0 vaut 252° ; on aurait alors $n = 23$ réflexions, l'angle au centre serait de $10^\circ 30'$, il valait 9° pour c_0 . Déplaçons T sur AP, cherchons le minimum de n , on trouve $n = 2$ et $h = 8700^{\text{km}}$; les ondes chemineraient 53500^{km} , l'intervalle = 0,19 seconde, l'expérience indique pour l_0 , 0,12 seconde. Pour les trois autres échos indirects, on aurait pour $h = 400^{\text{km}}$: $n = 41$ et $\alpha = 19^\circ 30'$; $n = 17$ et $\alpha_0 = 17^\circ$; $n = 48$ et $\alpha = 17^\circ 15'$.

La théorie de MM. William G. Baker et Chester W. Rice ⁽¹⁾ me paraît nécessiter des hypothèses trop nombreuses et, comme celle de J. Zenneck, antérieure ⁽²⁾ me paraît trop complexe.

Les eaux couvrent les 7 dixièmes du globe; deux conducteurs : les mers et la haute atmosphère jouent le rôle conducteur des tubes à vide, concentrent le champ hertzien, ainsi qu'on le concentrerait par deux fils ou deux bandes métalliques, il y a 37 ans ⁽³⁾. La siccité du sol, les positions relatives de l'émetteur et de la mer (observations de C. Tissot); la discontinuité de ces conducteurs naturels; les variations atmosphériques saisonnières suffisent à expliquer les particularités de la propagation, d'ailleurs très variables et nombreuses (zone de silence; fading; etc.).

⁽¹⁾ *Journ. Americ. Institute of electrical Engineers*, 45, juin 1926, p. 535 et 571.

⁽²⁾ *Electrotechnik und Maschinenbau*, 43, août 1925, p. 593 et 612.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 128, 1898, p. 959.

ÉLECTRICITÉ. — *Étouffement de la décharge en couronne par des particules en suspension dans le champ électrique.* Note de M. MARCEL PAUTHENIER et M^{me} MARGUERITE MORBEAU-HANOT, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons évalué ⁽¹⁾ théoriquement l'influence de particules en suspension dans l'air sur la décharge en couronne d'un fil fin tendu dans l'axe d'un cylindre; nous nous proposons maintenant de contrôler expérimentalement ces résultats.

Les poussières utilisées ont été recueillies dans l'appareil de précipitation d'une centrale électrique; ce sont presque uniquement des sphérules vitrifiées de densité voisine de 2 et de quelques microns de diamètre. Pour que leur répartition soit uniforme, ces particules sont introduites dans le corps d'une soufflerie qui les centrifuge; puis elles sont brassées dans une première chambre avant de parvenir au cylindre d'étude.

On mesure au moyen d'un microampèremètre sensible le courant qui arrive à un anneau de 3^{cm} de haut et 10^{cm},3 de rayon isolé extérieurement et introduit à frottement dans un cylindre beaucoup plus long qui joue le rôle de cylindre de garde. Lorsque les poussières arrivent dans la région médiane de l'anneau isolé, elles ont été soumises à l'action des ions du fil axial pendant 0,05 seconde de sorte que leur charge dépasse en tous points 5/6 de la limite sans que leur distance à l'axe ait varié de plus de 3^{mm}.

La quantité qui d'après notre théorie joue un rôle essentiel est la « surface élémentaire S » de la poussière ou surface des sphérules contenus dans 1^{cm}³. Nous avons songé à l'évaluer en étudiant d'une part la teneur du gaz en particules et d'autre part la répartition statistique de leurs diamètres, mais cette détermination est sujette à plusieurs causes d'erreur; en outre leur constante diélectrique est une quantité mal définie. Aussi avons-nous préféré la méthode suivante qui donne directement la densité spatiale des charges portées par les particules.

Un volume d'air mesuré par un compteur est aspiré immédiatement au-dessus de l'anneau isolé; les poussières qu'il entraîne sont recueillies par un filtre de laine d'acier en relation avec un électromètre à fil et un condensateur; l'ensemble ayant une capacité connue Γ , l'opération consiste à

(1) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 189.

mesurer le volume d'air u qui le porte à un potentiel v préalablement repéré.

Afin d'éviter que des ions gazeux ne troublent les mesures, l'air aspiré traverse d'abord le champ électrique d'un petit condensateur juste suffisant pour les précipiter. Les protections électrostatiques sont assez soignées pour que l'établissement de la haute tension soit sans action sur l'électromètre; d'autre part l'isolement du filtre, réalisé par des tubes de silice transparente, est tel que la déviation de l'électromètre chargé ne diminue d'une façon appréciable qu'après une dizaine de minutes.

On peut, par un calcul dont le point de départ est donné dans une Note précédente, évaluer l'étouffement $(i - i_0)/i_0$ de la décharge; avec les notations habituelles, on a, avec une précision de 3 pour 100 tant que $pSR < 1$,

$$\frac{i - i_0}{i_0} = -\frac{pSR}{3} \left(1 + \frac{C}{RE} + \frac{5C^2}{R^2E^2} \frac{2RE}{C} \right).$$

Dans nos expériences, la tension appliquée au fil (diamètre 0^{mm}, 2) est maintenue égale à 20 kilovolts; en l'absence de poussières, on obtient un courant $i_0 = 3 \mu A/cm$. En tenant compte de la valeur prise dans ces conditions par la constante C , et en faisant apparaître les quantités mesurées ci-dessus, on obtient

$$i_0 - i = \frac{0,35 \cdot 4 \pi \Gamma v R}{u E} i_0,$$

E étant le champ à l'endroit où s'effectue le prélèvement, et qui peut être évalué à $\sqrt{2i_0/k} (1 + pSR/6)$.

Voici les résultats obtenus pour différentes teneurs comprises entre 1 et 7 g/m³ :

100 $(i_0 - i)/i_0$ calculé.....	8,5	10,7	15	15,4	17,3	26	[32,4]
100 $(i_0 - i)/i_0$ observé.....	7,7	9,5	13	15,2	17,1	27	42,5

Quand les teneurs sont élevées, les poussières prélevées (prises nécessairement près de la paroi cylindrique) sont moins complètement chargées que celles du centre; cela explique que l'étouffement calculé d'après la densité électrique périphérique soit moindre que celui qu'on mesure.

Tant que la diminution du courant ne dépasse pas 30/100 la théorie et l'expérience concordent parfaitement (les mesures étant nécessairement moins précises pour les teneurs très faibles). La théorie développée rend compte du mécanisme de l'étouffement progressif de la décharge en couronne

quand on augmente la teneur en poussière de l'atmosphère ambiante, l'espace chargé s'opposant de plus en plus à l'émission de nouvelles charges par le fil.

MAGNÉTISME. — *La variation du coefficient de rigidité du nickel en fonction de l'aimantation.* Note de M. **RAYMOND JOUAUST**, présentée par M. Paul Janet.

Depuis que l'attention fut attirée sur ce sujet par Pierce, de nombreux expérimentateurs ont cherché à utiliser les oscillations entretenues par magnétostriction de verges en substances ferromagnétiques. Les oscillations étaient toujours du mode longitudinal et l'effet magnétostrictif utilisé celui qui est connu sous le nom d'effet Joule. L'utilisation de la torsion permet de réaliser des oscillateurs de basse fréquence et les oscillations de torsion peuvent être facilement entretenues par l'effet Wiedemann (torsion d'un fil aimanté longitudinalement et circulairement). C'est en cherchant à réaliser un oscillateur de ce genre que j'ai été amené à étudier l'influence de l'aimantation sur le coefficient de rigidité du nickel. Le mode opératoire était le suivant :

Un pendule de torsion suspendu par un fil de nickel du commerce était placé à l'intérieur d'un solénoïde provoquant une aimantation longitudinale du fil. Le pendule avait été réalisé de telle façon que sa période d'oscillation double fût très voisine d'une seconde. Deux procédés ont été employés pour déterminer la période d'oscillation.

Dans une première série d'expériences, le pendule oscillait librement. Un miroir porté par le fil éclairait à chaque passage par la position d'équilibre une cellule photoélectrique dont le courant, convenablement amplifié s'enregistrait sur un oscillographe Blondel en même temps qu'un courant de fréquence connue. Il était possible d'apprécier, à quelques dix-millièmes de seconde près, la durée d'une oscillation. Dans une seconde série d'expériences, le pendule de torsion était entretenu et synchronisé par une pendulette électrique battant la seconde. Cet entretien était réalisé par effet Wiedemann, le rouage d'entretien de la pendulette envoyant une fois par seconde dans le fil un courant constitué par la décharge d'un condensateur.

On relevait comme précédemment à l'oscillographe Blondel le moment du passage du fil par sa position d'équilibre et aussi le moment de l'entretien grâce à un courant électrique provoqué également par le contact de la pendulette et s'enregistrant sur l'oscillographe.

On peut démontrer que la différence entre la période du pendule synchronisé et celle du pendule synchronisateur est donnée par la relation

$$\Delta T = \frac{\delta}{2\pi} \tan 2\pi \frac{t}{T} T,$$

T étant la période de la pendule synchronisatrice;

t le temps qui s'écoule entre le moment de l'entretien et celui où le pendule synchronisé passe par sa position d'équilibre;

δ le décrement logarithmique facile à déterminer du pendule de torsion.

De la variation de période on déduit la variation du coefficient de rigidité. Les deux procédés ont conduit aux mêmes résultats. Entre des champs magnétisants de 15 à 70 œrsted, le coefficient de rigidité décroît. Pour le fil étudié cette décroissance atteignait 2 pour 100 entre les valeurs limites.

Ces résultats confirment ceux obtenus par Honda et Terada (¹). Cette confirmation nous a paru intéressante à signaler, les résultats relatifs à la diminution du coefficient d'élasticité en fonction de l'aimantation indiqués dans le même travail par les deux auteurs cités ayant été contestés récemment par Gièbe et Blechsmidt (²).

PHYSIQUE. — *Action du champ magnétique sur le mouvement brownien.*

Note (³) de M. JACQUES MÉTADIER, présentée par M. Louis de Broglie.

1. MM. A. Turpain et Bony de Lavergne (⁴) avaient observé que le champ magnétique n'agit pas directement sur les particules colloïdales (non métalliques) en mouvement brownien, mais ils avaient obtenu une précipitation des micelles sur une particule d'un métal ferromagnétique introduite dans la solution colloïdale.

Après avoir fait quelques remarques théoriques sur le mouvement brownien (⁵) nous avons repris cette expérience en essayant l'action de diverses particules et avec l'idée de faire une étude quantitative.

Nous avons utilisé un gros électroaimant de Weiss. Le champ magnétique était horizontal. L'ultramicroscope était un cardioïde de Zeiss. Pour rapprocher les pièces polaires au maximum et obtenir le maximum

(¹) *Physikalische Zeitschrift*, 6, 1905, p. 622.

(²) *Annalen der Physik*, 5^e série, 11, 1931, p. 905.

(³) Séance du 19 novembre 1934.

(⁴) *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 1280.

(⁵) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1173; 193, 1932, p. 649.

de champ, nous avons utilisé un prisme de Cotton et Mouton très étroit (3^{mm}). Pour les essais quantitatifs, nous avons utilisé la lame d'un hématimètre.

Nous avons employé successivement des émulsions de corps ferromagnétiques, paramagnétiques et non magnétiques : bleu de Prusse, hydrate d'oxyde de fer, jaune de chrome, gomme-gutte.

2. Avec ces solutions, en champ uniforme, nous n'avons observé aucune différence dans l'agitation brownienne avec ou sans champ magnétique.

Nous avons réalisé alors un champ non uniforme en introduisant une ou deux particules, métalliques beaucoup plus grosses que les micelles (10^{e} environ).

Malgré le grand nombre d'observations, dans des champs variant de 10000 à 20000 gauss nous n'avons pu obtenir la précipitation de granules de l'émulsion sur la ou sur les particules métalliques ainsi introduites dans la solution.

Cependant trois fois sur six, avec l'émulsion de bleu de Prusse en présence d'une seule particule du fer au centre de la solution nous avons observé une attraction nette des micelles sur la particule, sans pouvoir nous expliquer cette discordance.

3. Ces essais ayant été faits entre lame et lamelle, c'est-à-dire dans une lame liquide, nous les avons repris en examinant les granules contenues dans une goutte d'émulsion. On peut alors rapprocher les pièces polaires de l'électroaimant à 2 ou 3^{mm} l'une de l'autre.

En champ uniforme ou non, nous n'avons jamais observé, comparative-ment avec l'absence de champ, de différence dans l'agitation brownienne et cela malgré une centaine d'observations variées.

4. MM. A. Turpain et Bony de Lavergne parlent de mélanges momentanément colloïdaux (acide chromique et sulfate ferreux), qui présentent un trouble et qui, observés à l'ultra-microscope, laissent voir des grains agités de mouvement brownien.

Nous avons repris aussi ces expériences : macroscopiquement, nous avons mesuré la vitesse d'opacification avec le photomètre d'absorption de Vernes, Brick et Yvon, et microscopiquement nous avons examiné directement la vitesse de précipitation en suivant l'agglomération des grains à l'ultra-microscope. Les deux examens donnent des résultats exactement parallèles.

Là encore nous n'avons observé aucune différence avec ou sans champ magnétique.

Conclusion. — Il résulte de ces expériences nombreuses que des champs magnétiques allant jusqu'à 20 000 gauss n'ont aucune action sur l'agitation brownienne, et, par conséquent, aucune action sur l'agitation moléculaire. Il serait peut-être intéressant de reprendre ces expériences avec un champ magnétique supérieur à 20 000 gauss.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques redresseurs secs.*

Note de M. **IVAN PEYCHÈS**, présentée par M. Ch. Fabry.

M. Anastasiades étudie (1) le mécanisme de la rectification du redresseur Elkon, qui présente la série des contacts suivants : Pb/CuS/Mg. En accord avec les résultats qu'il avait précédemment obtenus sur les contacts Cu/CuS et Cu/Cu²S, il attribue la double rectification du redresseur Elkon aux deux contacts Pb/CuS et Cu²S/Mg; l'apparition de Cu²S étant due à la réduction de CuS sous l'influence de la chaleur dégagée par un arc jaillissant entre Mg(MgO) et CuS, lors de la mise en service du redresseur. Le redressement antagoniste présenté pour les faibles différences de potentiel est ainsi attribué au contact Pb/CuS; le redressement normal, apparaissant pour une différence de potentiel supérieure à une certaine valeur critique, étant attribué au contact principal Cu²S/Mg,

Étant en possession d'un redresseur Elkon du commerce nous avons voulu vérifier les conclusions de M. Anastasiades en mesurant directement les différences de potentiel moyennes existant entre les deux contacts plomb-sulfure de cuivre, sulfure de cuivre-magnésium, lorsque le redresseur fonctionne en redresseur de tension.

Pour faire cette étude nous avons adopté le montage suivant : un élément Elkon, monté en série avec un condensateur de forte capacité (10 microfarads) est alimenté sous une différence de potentiel alternative variable. La source utilisée est un transformateur branché sur le secteur (fréquence : 50 p/s) et débitant dans un potentiomètre; la tension efficace prise le long du potentiomètre, variable de 0 à 3 volts est mesurée à l'aide d'un voltmètre thermique. Nous mesurons par une *méthode d'opposition* les tensions redressées correspondant aux contacts : Pb/Sulfure de cuivre/Mg, Pb/Sulfure de cuivre, et Mg/Sulfure de cuivre, le passage de l'une de ces positions à l'autre s'effectuant à l'aide d'inverseurs. La prise

(1) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1397.

intermédiaire, sur le sulfure de cuivre est réalisée grâce à une fine aiguille appuyée sous pression constante sur la tranche de la pastille de sulfure de cuivre. Ce contact auxiliaire ne modifie en rien les phénomènes étudiés puisque, à l'équilibre, il n'est traversé par aucun courant permanent. Quant à la partie alternative du courant dérivé dans le circuit de mesure, elle est arrêtée par un circuit bouchon intercalé entre le contact et le dispositif potentiométrique.

Dans nos expériences le redressement antagoniste s'est présenté pour $\varphi < 0,5$ volt, en moyenne, valeur critique variable d'ailleurs d'un élément à un autre. Cette condition étant satisfaite, *nous n'avons jamais pu mettre en évidence la moindre différence de potentiel entre Pb et le sulfure de cuivre*. Par contre *toute la chute de tension observée entre Pb et Mg se retrouve entre Pb et le sulfure de cuivre*; elle est de l'ordre de 50 millivolts pour $\varphi = 0,4$ volt. En conclusion, il semble bien que le contact principal CuS/Mg soit seul responsable à la fois du redressement normal et du redressement antagoniste.

Dans des expériences préliminaires nous avons étudié des galènes du type non sensible présentant le même phénomène. Là aussi, le contact pointe-cristal est seul responsable du redressement antagoniste aux faibles tensions et du redressement normal.

ANALYSE SPECTRALE. — *Recherche des métaux alcalins par la méthode des spectres d'arc. Établissement des courbes de sensibilité*. Note de MM. PIERRE URBAIN et MASAO WADA, présentée par M. G. Urbain.

La recherche des métaux alcalins par voie spectrographique est généralement effectuée en volatilissant les sels de ces métaux dans la flamme d'un brûleur à gaz ou dans l'étincelle électrique. Récemment, M. R. Bossuet a modifié ce mode opératoire en faisant fondre dans la flamme oxyacétylénique un bâtonnet de pyrophosphate de magnésium préalablement imbibé par la solution du sel à étudier (¹).

Nous avons pensé que la technique des spectres d'arc, qui convient en règle générale à l'étude des substances difficilement fusibles et faiblement volatiles, pouvait cependant être appliquée à la recherche des métaux

(¹) R. BOSSUET, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 469.

alcalins, à la condition de noyer les sels de ceux-ci dans un excipient réfractaire convenablement choisi.

Nous avons utilisé un spectrographe à équipage de verre suffisamment dispersif et d'une luminosité satisfaisante entre 3800 et 7000 Å. Les plaques employées étaient des Lumière Micro-Panchro, et les images étaient révélées dans une solution de génol⁽¹⁾.

Pour éviter l'apparition des bandes de Swann qui voilent la partie du spectre renfermant les raies caractéristiques des métaux alcalins, nous avons substitué des électrodes de cuivre pur aux baguettes de charbon graphité généralement utilisées dans la technique des spectres d'arc; on évite également ainsi l'apparition des raies dues aux impuretés alcalines toujours présentes dans ces baguettes. Les brûleurs à arc avaient en outre été modifiés pour permettre de ramener instantanément sur la fente du spectrographe l'image d'une flamme assez irrégulière.

L'excipient choisi après de multiples essais est l'oxyde de zinc, qui fond lentement dans la flamme de l'arc, sans projections ni crachements, et dont la volatilisation n'apporte qu'un petit nombre de raies dans la région visible du spectre.

En humectant des poids connus d'oxyde de zinc à l'aide d'une solution alcaline titrée, il est possible de préparer une série de mélanges dans lesquels le rapport $H^2O : ZnO$ va en doublant d'un terme à l'autre, depuis 10^{-6} jusqu'à 10^{-1} . Puis on volatilise complètement 5^{ms} de chaque mélange dans l'arc électrique, en recevant successivement les images sur la même plaque sensible.

L'intensité des raies caractéristiques était déterminée après développement à l'aide d'un microphotomètre enregistreur de Chalonge et Lambert, déjà utilisé par l'un de nous pour des recherches analogues⁽²⁾. Les indications fournies par cet appareil ont permis d'établir un diagramme portant en ordonnées le noircissement de la plaque et en abscisses le logarithme des quantités de métal alcalin volatilisées dans l'arc. Les courbes obtenues ont la forme bien connue des caractéristiques sensitométriques des émulsions photographiques; les coordonnées de la partie rectiligne indiquent les limites entre lesquelles la méthode peut être efficacement employée pour chaque métal et pour chaque raie. Nous avons trouvé les limites inférieures suivantes :

(¹) Génol, 2^g; SO^2Na^2 , 30^g. CO^2Na^2 anhyd., 10^g; eau, 500^{cm}³.

(²) PIERRE URBAIN, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 940.

	mg
Lithium ($6708,1 \text{ \AA}$).....	0,000002
Sodium ($5890,2 \text{ \AA}$).....	0,00007
Potassium ($4044,2 \text{ \AA}$).....	0,0012
Rubidium ($4201,8 \text{ \AA}$).....	0,0026
Cæsium ($4555,3 \text{ \AA}$).....	0,008

Ces limites sont inférieures à celles que permettent d'atteindre la flamme du gaz d'éclairage, et l'étincelle électrique, et elles sont du même ordre que celles qui ont été indiquées par M. R. Bossuet.

SPECTROSCOPIE. — *La structure des spectres du hafnium et du tungstène.*

Note de M. **ADOLFO T. WILLIAMS**, présentée par M. Ch. Fabry.

Les termes spectraux du Hf (I) et (II) ont été déterminés par Meggers et Scribner ⁽¹⁾, mais pour la totalité des termes impairs on ne connaît pas les valeurs de R et de L. Un fait analogue se produit pour les termes impairs du W (I) dont les valeurs numériques et les quanta internes furent établis par O. Laporte ⁽²⁾.

En tenant compte des caractéristiques présentées par les raies ultimes dans la variation de L et de J et de l'examen des séries auxquelles appartiennent les raies ultimes des éléments homologues du Hf (Ti et Zr) et du W (Cr et Mo), nous avons pu déterminer les valeurs R et L des quelques termes non encore entièrement classés.

Pour les raies ultimes classées en séries, qui sont au nombre de 1094, seulement chez 39 se vérifie la condition que ΔL et ΔJ aient des signes contraires; ceci se produit pour les transitions : S-P°, S°-P, P-S°, P°-S, P-D°, P°-D et D-P°.

D'ailleurs, la plupart des raies ultimes du Ti et du Zr appartiennent pour l'atome neutre aux transitions : $^3F-^3D^{\circ}$, $^3F-^3F^{\circ}$ et $^3F-^3G^{\circ}$, et pour l'atome ionisé aux transitions : $^4F-^4D^{\circ}$, $^4F-^4G^{\circ}$, $^2D-^2F^{\circ}$ et $^2D-^4F^{\circ}$; et pour le Cr et le Mo aux transitions : $^5D-^5P^{\circ}$, $^5D-^5F^{\circ}$ et $^7S-^7P^{\circ}$.

D'accord avec ces observations, nous avons classé 34 termes impairs des atomes susmentionnés de la façon suivante :

⁽¹⁾ Hf (I), *Bureau of Standards Journ. of Research*, 4, 1930, p. 169, et Hf (II), *Journ. Optical Society of America*, 17, 1928, p. 83.

⁽²⁾ BACHER et GOUDSMIT, *Atomic Energy States*, p. 500.

Hf (I).				Hf (II).			
Valeur numérique.	Désignation			Valeur numérique.	Désignation		
	M. et S.	A. T. W.	J.		M. et S.	A. T. W.	J.
26305,74.....	16 ⁰	³ F ^o	3	29405,2.....	17 ⁰	⁴ F ^o	3
26463,92.....	17	² D ^o	1	31784,3.....	18	² D ^o	2
29996,83.....	29	³ G ^o	3	34355,1.....	21	⁴ D ^o	3
32533,33.....	34	³ F ^o	2	34942,4.....	22	⁴ F ^o	3
33994,75.....	40	³ G ^o	3	36882,5.....	24	⁴ D ^o	4
34277,79.....	41	³ F ^o	2	38498,5.....	27	³ F ^o	4
36074,98.....	47	³ G ^o	4	42391,0.....	32	⁴ G ^o	5
36237,32.....	48	³ F ^o	3	44690,8.....	38	⁴ G ^o	4
36772,90.....	50	³ D ^o	2				
36850,02.....	51	³ G ^o	4				
38987,84.....	56	³ F ^o	4				

W (I).				W (II).			
Valeur numérique.	Désignation			Valeur numérique.	Désignation		
	O. L.	A. T. W.	J.		O. L.	A. T. W.	J.
21453,79.....	14 ⁰	³ P ^o	1	36904,13.....	57 ⁰	⁷ P ^o	2
23964,58.....	17	⁵ P ^o	2	37674,04.....	60	⁷ P ^o	3
26189,11.....	21	⁷ P ^o	3	38259,33.....	64	⁷ P ^o	4
26229,70.....	22	⁷ P ^o	2	38748,46.....	65	⁵ F ^o	4
27889,57.....	27	⁷ P ^o	1 (1)	39646,35.....	69	⁷ P ^o	3
34719,32.....	49	³ F ^o	1	39707,02.....	70	⁵ P ^o	2
36190,42.....	53	⁵ D ^o	1	40233,94.....	73	⁷ P ^o	3
36874,31.....	56	⁷ P ^o	3				

POLARISATION ROTATOIRE. — *Dispersion rotatoire dans l'ultraviolet du camphre en solution sulfurique.* Note (2) de MM. JEAN Lecompte et JACQUES PERRICHET, transmise par M. A. Cotton.

Dans le spectre visible, la dispersion rotatoire du camphre en solution dans l'acide sulfurique varie avec la concentration de l'acide.

Nous avons repris cette étude dans l'ultraviolet où des bandes d'absorption font croître considérablement la valeur du pouvoir rotatoire.

(1) J doit être 4 étant donné la façon dont se combine ce terme.

(2) Séance du 19 novembre 1934.

Appareils. — Les mesures ont été faites au moyen du premier modèle du spectro-polarimètre Cotton-Descamps (¹), dont nous avons modifié le système d'entraînement; les clichés ont été examinés au microphotomètre Chalonge et Lambert; l'absorption a été étudiée qualitativement au moyen du dispositif Andant à cuve à écoulement continu (²).

Le camphre utilisé est le camphre droit ordinaire; les mesures dans l'ultraviolet sur ces solutions ne sont possibles que si l'on purifie deux fois le camphre selon la méthode indiquée par R. Lucas (³).

L'acide sulfurique concentré du commerce absorbe généralement à cause des impuretés qu'il contient. Après plusieurs essais nous avons choisi l'acide sulfurique bouilli pur Poulenc $d = 1,84$ qui est transparent dans les limites qui nous intéressent.

L'absorption du camphre dans l'acide sulfurique ne présente pas les mêmes caractères que dans l'alcool ou les acides organiques.

Dans l'acide sulfurique concentré, la bande cétonique disparaît et est remplacée par une absorption croissant à partir de 2900 \AA .

Dans l'acide sulfurique dilué (1^{vol} d'acide sulfurique — 1^{vol} d'eau), on retrouve la bande cétonique déplacée vers les courtes longueurs d'onde (2700 \AA environ).

Résultats. — Les résultats obtenus sont exposés dans le Tableau suivant qui donne les rotations observées en centièmes de degré pour $l = 5^{\text{cm}}, 42$ et une concentration de $0^{\text{g}}, 200$ pour 100^{cm^3} de solution ($t = 19^{\circ}$).

	λ en \AA :					
	4047.	3650.	3341.	3130.	3022.	2967.
SO^3H^2 pur.....	—23	—28	—33	—37	—41	—27
$5^{\text{vol}} \text{SO}^3\text{H}^2, 1^{\text{vol}} \text{H}^2\text{O}...$	—10	—15	—20	—23	—17	—12
$4^{\text{vol}} \text{SO}^3\text{H}^2, 1^{\text{vol}} \text{H}^2\text{O}...$	—8	—13	—14	—15	—12	—4
$3^{\text{vol}} \text{SO}^3\text{H}^2, 1^{\text{vol}} \text{H}^2\text{O}...$	—6	—8	—4	—1	+7	+9
$2^{\text{vol}} \text{SO}^3\text{H}^2, 1^{\text{vol}} \text{H}^2\text{O}...$	0	+3	+10	+34	+80	+101
$1^{\text{vol}} \text{SO}^3\text{H}^2, 1^{\text{vol}} \text{H}^2\text{O}...$	+5	+12	+28	+77	+141	+160

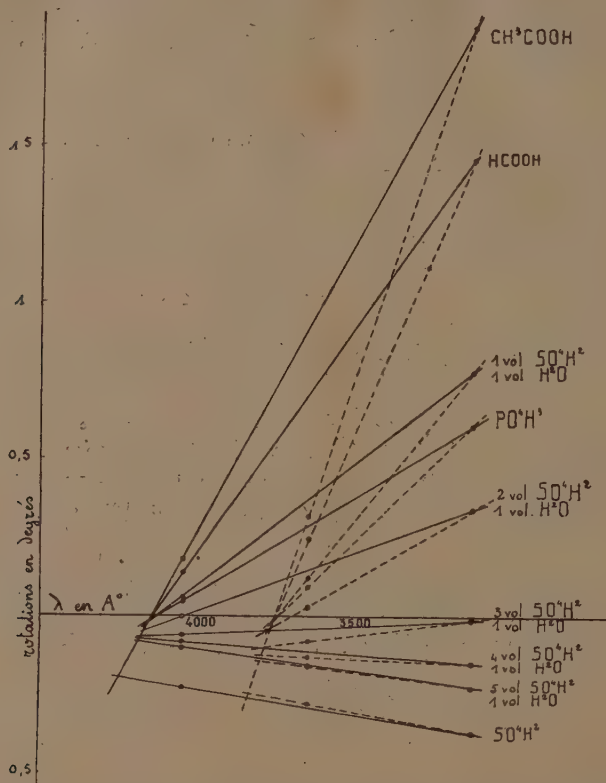
Nous avons alors comparé, au moyen du diagramme de Darrois, ces

(¹) *Rev. d'Opt.*, 5, 1926, p. 481.

(²) *Rev. d'Opt.*, 9, 1930, p. 316-322.

(³) *Ann. Phys.*, 9, 1928, p. 444-452.

mesures avec celles que nous avons faites par ailleurs en prenant comme solvants les acides phosphorique, acétique et formique. L'étude de ce



diagramme, établi entre les raies 4047-3130 et 3650-3130, reproduit sur la figure, conduit aux conclusions suivantes :

Les droites relatives aux acides organiques, à l'acide phosphorique, au mélange très dilué d'acide sulfurique et d'eau, sont concourantes; on peut donc conclure que, dans ces solutions, il existe deux formes de camphre.

Au contraire, les droites relatives à l'acide sulfurique concentré ou peu dilué ne concourent pas et il faut au moins admettre l'existence d'une troisième forme ou d'un composé du camphre; la formation d'un sel oxonium a été proposée par John W. Baker ⁽¹⁾. On aurait un équilibre avec formation du composé $C^0H^{+6}C(OH)OSO^3H$.

⁽¹⁾ *Journal of Chemical Society*, 130, part II, 1932, p. 2923.

En résumé, l'étude dans l'ultraviolet du pouvoir rotatoire montre l'existence dans la solution sulfurique d'un troisième corps sans qu'elle permette de décider s'il y a action physique ou chimique du solvant.

PHOTOCIMIE. — *Décomposition photochimique du glycolle. Influence du milieu et de la longueur d'onde.* Note de MM. V. HENRI, Ch. WEIZMANN et Y. HIRSHBERG, présentée par M. J. Perrin.

Nous avons montré⁽¹⁾ que le glycolle en solution aqueuse est décomposé par les rayons ultraviolets d'une lampe à vapeur de mercure en quartz; cette décomposition est accompagnée d'une augmentation de la conductivité électrique, d'une augmentation de l'alcalinité, de la formation d'ammoniaque, d'acide glycolique et d'un dégagement des gaz avec forte proportion de CO.

1. *Influence de la réaction du milieu.* — Nous avons étudié ensuite l'influence de la réaction du milieu sur la vitesse de décomposition photochimique du glycolle. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

100 heures d'irradiation.

pH.....	5,65	3,90	3,00	7,0	8,8	11,6
NH ³ n/50.....	2,8	3,7	6,7	3,07	3,25	4,68

On voit que la réaction est la plus rapide en milieu acide pH = 3; la vitesse passe par un minimum en solution presque neutre pH = 6 et augmente ensuite du côté alcalin.

2. *Influence de la longueur d'onde des rayons actifs.* — Pour analyser la réaction photochimique nous avons mesuré les spectres d'absorption des solutions de glycolle avant et après l'irradiation. Le tableau suivant donne les valeurs des coefficients d'extinctions moléculaires des solutions témoins et irradiées 1/2, 2, 4, 6, 15 heures; les quantités de NH³ formées [en grammes et non en milligrammes comme c'est indiqué par erreur dans la Note antérieure (*loc. cit.*)] sont indiquées en haut du tableau :

Coefficients d'extinctions moléculaires.

Durée.....	0.	1/2 heure.	2 heures.	4 heures.	6 heures.	15 heures.
NH ³ (g).....	0	—	0,0011	0,0023	0,0032	0,0110
2195 Å.....	8,6	10,8	10,8	10,8	10,8	14,0
2260 ».....	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	10,8
2360 ».....	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	4,6

(¹) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 168.

On voit que l'absorption de glyocolle se produit pour les rayons ultraviolets plus courts que 2400 \AA et qu'elle augmente progressivement vers l'extrémité U. V.

Après irradiation on observe une augmentation de l'absorption. Cette augmentation est surtout forte après une irradiation prolongée pendant 15 heures. Ceci indique que pour une irradiation prolongée interviennent des réactions secondaires, c'est du reste pour ces irradiations que l'on voit apparaître un dégagement gazeux.

3. *Rayonnement actif.* — Le fait que l'absorption a lieu seulement pour les courtes longueurs d'onde fait prévoir que les rayons actifs doivent avoir une longueur d'onde inférieure à 2400 \AA . Pour préciser cette question nous avons utilisé des écrans différents et nous avons employé de nouvelles sources de rayons ultraviolets.

Écrans. — Comme écrans nous avons employé surtout l'acide acétique à diverses concentrations sous 5^{mm} d'épaisseur. L'étude spectrographique de ces écrans montre que pour les spectres de Hg l'acide acétique pur laisse passer les rayons jusqu'à la raie 2478 \AA . Après une irradiation de la solution de glyocolle pendant 16 heures à travers cet écran, la conductivité électrique de la solution passe de $1,1 \cdot 10^{-5}$ à $1,5 \cdot 10^{-5}$, tandis que sans écran elle passe de $1,1 \cdot 10^{-5}$ à $4,9 \cdot 10^{-5}$; les rayons actifs correspondent donc à $\lambda < 2478 \text{ \AA}$.

Étincelles. — Nous avons ensuite utilisé de fortes étincelles condensées (190 volts, 18 ampères dans le primaire) entre électrodes de Cd ou de Zn de 8^{mm} de diamètre; les écrans étaient l'acide acétique à différentes concentrations.

Le tableau indique les raies absorbées par ces écrans :

Écrans.	Étincelle de Cd.	Étincelle de Zn.
Acide acétique 1%	2144, 2195, affaiblies	groupe 2025-2105, 2139 absorbés
» 1%	2144, 2195, 2240, 2265	toutes les raies jusqu'à 2265

Les variations de conductivité et de la teneur en NH^3 après irradiation avec et sans écran d'acide acétique 1 pour 100 sous 5^{mm} d'épaisseur sont les suivantes :

	Étincelle de Cd ($2^{\text{h}}15^{\text{m}}$).		Étincelle de Zn (2^{h}).	
	Sans écran.	Avec ac. acet. 1% .	Sans écran.	Avec ac. acet. 1% .
Conductivité.....	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
NH^3 de glyocolle (%)...	0,7	0	0,4	0

La conductivité initiale était à $1,1 \cdot 10^{-8}$. On voit que même un écran d'acide acétique à 1 pour 100 atténue très fortement la décomposition photochimique du glyocolle par les rayons des étincelles de Cd et de Zn.

Les rayons actifs ont donc une longueur d'onde inférieure à 2265 Å.

Ce résultat est confirmé par des expériences dans lesquels nous avons cherché à mesurer le rendement quantique de la réaction, en comparant la réaction sur le glyocolle avec la décomposition photochimique de l'acide monochloracétique pour laquelle le rendement quantique est égal à l'unité. En interposant entre la source et la solution de glyocolle une solution d'acide monochloracétique la transformation de glyocolle n'a pas lieu, tandis que la transformation de l'acide monochloracétique est très faiblement atténuée par l'interposition de la solution de glyocolle.

Les rayons agissant sur l'acide monochloracétique correspondent à $\lambda < 2537 \text{ Å}$, tandis que pour le glyocolle ils ont $\lambda < 2265 \text{ Å}$.

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE. — *Variation thermique de la biréfringence magnétique de solutions paramagnétiques de sels de terres rares.* Note de M. **CHARLES HAENNY**, présentée par M. A. Cotton.

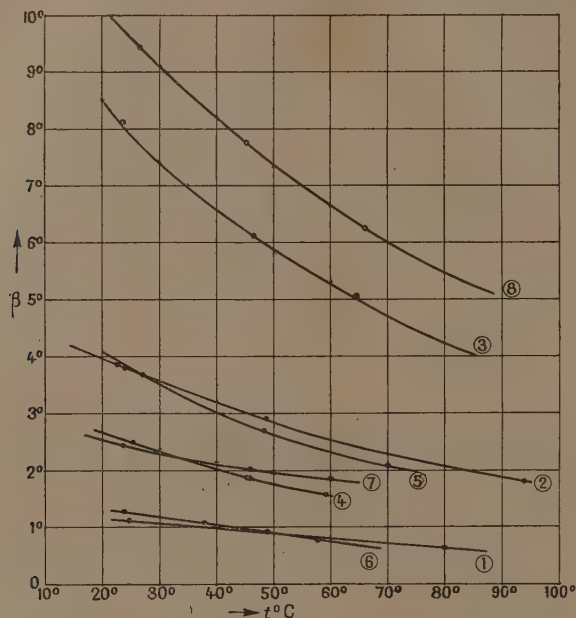
La biréfringence magnétique des liquides paramagnétiques est donnée, d'après la théorie de Langevin, par une expression formée d'un premier terme où la température absolue entre au dénominateur (représentant la part du diamagnétisme sous-jacent), et d'un second terme inversement proportionnel au carré de la température absolue, terme qui correspond au paramagnétisme.

L'effet Cotton-Mouton des solutions salines diamagnétiques étant toujours petit par rapport à celui que j'ai observé pour les sels paramagnétiques de terres rares, on peut s'attendre à ce que, dans ce cas, le second terme de l'expression théorique ait une importance prépondérante. Les variations thermiques de cette biréfringence doivent par suite, être plus grandes que celles observées pour les liquides organiques diamagnétiques.

J'ai mesuré les variations thermiques de la biréfringence magnétique de solutions aqueuses et d'une solution dans l'alcool, de quelques sels cériques et d'un sel du terbium. J'ai employé pour faire varier progressivement la température du liquide étudié, le dispositif que M. Goldet ⁽¹⁾ a adapté à l'électroaimant de l'Académie des Sciences à Bellevue.

(¹) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1612.

Les courbes de la figure suivante traduisent les variations de l'ellipticité β mesurée sous une épaisseur constante avec la radiation verte du mercure ($\lambda = 546\text{m}\mu$) en fonction de la température t , exprimée en degrés centési-



maux. Celle-ci pouvait être maintenue constante à $1/10^\circ$ de degré près, durant le temps d'une mesure.

Concentrations en grammes par gramme de solution :

Nitrate cérique : $\text{Ce}^{\text{III}} = 1) 0,0701$; $2) 0,1595$; $3) 0,2495$.

Nitrate cérique, en milieu fortement acide : $4) \text{Ce} = 0,1404$; $\text{HNO}_3 = 0,288$.

(5) Sel double : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce} = 0,234$.

(6) Nitrate cérique en solution alcoolique : $\text{Ce} = 0,1314$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1014$.

(7) Chlorure cérique + HCl : $\text{Ce} = 0,1243$; $\text{HCl} = 0,08$.

(8) Nitrate du terbium : $\text{Tb} = 0,109$.

Pour éliminer l'influence de la dilatation, nous avons calculé les valeurs des quotients β_s , des β par les densités, puis les variations relatives de β_s , c'est-à-dire les fractions $m = 1/\beta_s \cdot \Delta\beta_s/\Delta t$, qui permettent de mieux comparer entre elles les diverses solutions. Les valeurs de m oscillent autour

d'une valeur moyenne de 1/90 [différente de celle que l'on peut calculer d'après les courbes de Münster ⁽¹⁾] sans présenter entre elles des écarts aussi marqués que ceux constatés dans le cas des liquides organiques.

Les variations thermiques indiquées ci-dessus sont plus grandes et diminuent plus rapidement avec la température que celles relatives aux composés diamagnétiques. Ces faits sont ainsi en bon accord avec l'importance prédominante que doit prendre, pour les solutions étudiées, le terme de paramagnétisme de l'expression théorique de cette biréfringence.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Nouvelle preuve expérimentale des couches de neutrons dans les noyaux.* Note ⁽²⁾ de M. WENLI YEH, présentée par M. Jean Perrin.

Les résultats expérimentaux de Fermi et ses collaborateurs ⁽³⁾ sur la radioactivité induite par des neutrons comprennent presque tous les éléments non radioactifs connus (61 sur 78) et trois éléments radioactifs (Rb, Th, Ur).

Il ressort de ces expériences le fait remarquable qu'on peut établir sans difficulté une relation entre les périodes de désintégration β et le système de couches de neutrons ou de protons (telles que 1s, 2p, 3d, 5f, 5g; etc.) indiqué par W. M. Elsasser dans un autre ordre d'idées ⁽⁴⁾. En effet, au début d'une couche neutronique les périodes T sont très courtes et elles augmentent au fur et à mesure que la couche se complète. La fin d'une couche est signalée par des corps qui ne donnent pas de radioactivité induite observable, correspondant aux couches définies par W. M. Elsasser (He, O, Ca, Ni, Sr). On peut rendre ce fait plus saillant encore si l'on trace une courbe en portant en ordonnées, pour des raisons compréhensibles, les valeurs des $10/\log T$ et en abscisses le nombre de protons P correspondant des noyaux bombardés ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ *Zeit. f. Physik*, 88, 1934, p. 593.

⁽²⁾ Séance du 12 novembre 1934.

⁽³⁾ E. FERMI, E. AMALDI, O. D'AGOSTINO, F. RASSETTI, E. SEGRE, *Proc. Roy. Soc.*, 9, 1934, p. 199.

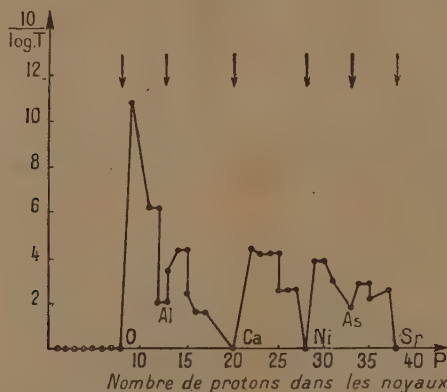
⁽⁴⁾ *Journ. de Phys et le Rad.*, 7^e série, 3, 1934, p. 389.

⁽⁵⁾ On obtient une courbe analogue si l'on porte en abscisses les P des radioéléments créés.

Nous obtenons ainsi la courbe ci-dessous.

Nous avons tracé en trait plein correspondant aux couches et aux sous-couches dont nous donnerons dans la suite l'explication. On peut donc énoncer les lois suivantes concernant l'allure remarquable de la courbe :

1° Dans chaque couche neutronique des éléments excités, l'inverse de logarithme de périodes des radioéléments induits par neutrons décroît par



Courbe de périodes T de la radioactivité induite par des neutrons.

petits sauts et souvent par paliers depuis le début de la couche jusqu'à la fin.

2° Elle s'annule à la fin d'une couche, ses valeurs au début d'une couche décroît quand le numéro d'ordre des couches croît.

L'allure discontinue de cette courbe est d'ailleurs à comparer à celle de la courbe de fréquence des isotopes indiquées par W. M. Isasser (*loc. cit.*) et nous-même ⁽¹⁾ et à celle de masse de Monod-Herzen ⁽²⁾.

Entre He_2^4 et O_8^{16} il n'y a pas de radioactivité induite, ceci correspond à une stabilité monotone de ces éléments légers (He, Li, Be, B, C, N, O) vis-à-vis des neutrons incidents et s'accorde bien avec les limites de stabilité indiquées par Guggenheimer ⁽³⁾.

Considérons maintenant les éléments plus lourds à partir de l'oxygène. Fermi et ses collaborateurs ont indiqué 14 éléments qui ne présentent pas

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 62.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 859.

⁽³⁾ *Journ. de Phys.*, 5, 1934, p. 213.

de radioactivité induite par bombardement de neutrons, ce sont les éléments O, Ca, Ni, Sr, Y, Ru, Sn, La, Ce, Ta, Re, Os, Pb, Bi. La répartition des isotopes de ces éléments par rapport aux droites $N = \text{const.}$ ($N =$ nombre de neutrons dans le noyau) indiquées par Elsasser comme correspondant à la fin d'une couche neutronique est très significative. Dans 11 cas sur 14 les isotopes les plus fréquents des éléments sont situés sur ces droites ou dans le voisinage immédiat de ces droites ⁽¹⁾. Font exception les éléments Ca, Su, Ta, Re. Il est également remarquable que deux éléments (Sn, Pb) ont une couche protonique fermée.

La transition entre Al et Si est marquée par deux séries dont les éléments ont la même période et dont un a deux périodes (Mg_{12}^{23} et P_{15}^{31}), une courte et une longue. Le même fait se produit avant et après le nickel qui correspond à la couche $4f$ (Mn_{25}^{55} et Zn_{30}^{64} ?).

Mais la transition entre Al et Si n'entre pas dans la classification générale des couches. On peut lever cette difficulté en admettant qu'il y a une sous-couche fermée pour $N = 14$, la sous-couche comportant 6 neutrons. De même on peut expliquer la transition entre As et Se par une sous-couche pour $N = 42$ avec sous-couche de 10 neutrons (voir la figure).

Enfin on remarquera que les discontinuités des périodes coïncident aussi avec la classification de Harkins au point de vue du pourcentage de la répartition des éléments sur le globe terrestre (H, O, Si, Ca, Fe, etc.) parce que précisément notre classification est presque identique à celle de Harkins comme Elsasser l'a déjà fait remarquer (*loc. cit.*).

En résumé, on peut considérer les expériences de la radioactivité induite par neutrons comme étant une nouvelle preuve expérimentale très frappante de l'existence des couches de particules (neutrons et protons) dans les noyaux.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du béryllium par les rayons γ .* Note de M. **WOLFGANG GENTNER**, présentée par M. Jean Perrin.

Récemment, Chadwick et Goldhaber ⁽²⁾ ont pu montrer que le diplon peut être désintégré par les rayons γ . Comme il était prévu par ces auteurs,

(¹) Selon une Communication personnelle de M. Elsasser, cela sera montré pour les éléments Ca, Os, Pb, Bi dans un travail qui paraîtra bientôt.

(²) *Nature*, 134, 1934, p. 237.

Szillard et Chalmers ⁽¹⁾ ont observé une émission des neutrons en irradiant le béryllium par les rayons γ du radium. La preuve de l'émission des neutrons était effectuée dans ce cas par la méthode de Szillard sur la séparation des isotopes. Nous avons répété les expériences sur la désintégration du béryllium en employant une vieille source de mésothorium en équilibre avec ses dérivés et une source de radium de 200^{mg}. Pour l'indication de l'émission des neutrons, nous nous sommes servi d'un compteur de Geiger-Müller avec une fenêtre en argent couverte de 3^{cm} de paraffine pour augmenter l'action des neutrons (Fermi). En observant la radioactivité artificielle produite par les neutrons dans l'argent, nous avons pu mesurer le nombre relatif des neutrons émis par le béryllium sous l'action des rayons γ . Un morceau de béryllium était mis directement sur la paraffine, et la distance entre le compteur et la source était de 12^{cm}.

Nous avons étudié d'abord le nombre des neutrons émis par le béryllium avec la source de radium en plaçant des filtres en plomb et en aluminium entre la source et le béryllium; nous avons obtenu les chiffres indiqués dans le tableau :

Plomb..			Aluminium.		
Épaisseur du filtre.	Nombre des électrons.	Intensité rel.	Épaisseur du filtre.	Nombre des électrons..	Intensité rel.
cm	cm ²		cm	cm ²	
0	—	10	0	—	10
0,1	2,7.10 ²³	11	0,8	6,3.10 ²³	11
0,2	5,4 »	12	1,6	12,6 »	12
0,3	8,1 »	10	2,4	18,9 »	11
1,0	27,2 »	5,5	3,2	25,2 »	10
2,0	54,4 »	3,2			

On voit que, pour les deux filtrages, l'intensité des neutrons augmente d'abord un peu et décroît ensuite assez rapidement, au moins dans le cas du plomb. Cette décroissance de l'intensité donne un coefficient d'absorption qui doit indiquer l'énergie la plus favorable des rayons γ pour la désintégration du béryllium. Le calcul d'après ce coefficient d'absorption donne une valeur de 0,9. 10⁶ eV pour cette énergie. Bethe et Peierlo ⁽²⁾ ont fait des considérations théoriques sur la désintégration photoélectrique et ils ont trouvé que la section efficace augmente avec l'énergie des rayons γ , atteint un maximum pour $h\nu$ égal à deux fois le potentiel d'ionisation nucléaire et

⁽¹⁾ *Nature*, 134, 1934, p. 437.

⁽²⁾ *International Conference on Physics*, London, octobre 1934.

décroît ensuite. On peut supposer que notre valeur de $0,9 \cdot 10^6 \text{ eV}$ correspond à ce maximum de la section efficace et que le potentiel d'ionisation pour extraire le neutron dans le cas du béryllium est de $0,45 \cdot 10^6 \text{ eV}$. L'interprétation de ces maxima, que nous avons observés pour le nombre des neutrons après un filtrage de $0^{\text{cm}}, 2 \text{ Pb}$ et de $1^{\text{cm}}, 6 \text{ Al}$, est possible par les rayons diffusés qui s'ajoutent au rayonnement primaire. En outre, les rayons des composantes plus dures que $0,9 \cdot 10^6 \text{ eV}$ deviennent plus efficaces par la diffusion.

Notre interprétation des résultats obtenus avec le radium $B + C$ est essentiellement soutenue par nos mesures sur l'efficacité du rayonnement de mésothorium pour cet effet de désintégration du Be. Nous avons pu constater que le rapport de l'efficacité du radium $B + C$ à l'efficacité du mésothorium et dérivés est de $10 : 4,1$ pour les deux sources, qui ont montré la même intensité du rayonnement γ après un filtrage de $0^{\text{cm}}, 5$ à 1^{cm} Pb . Le rayonnement du mésothorium et dérivés est alors beaucoup moins efficace pour ce processus parce que la composante très intense de $2,65 \times 10^6 \text{ eV}$ est déjà loin du maximum de l'efficacité et montre en conséquence une section efficace plus petite pour ce processus. Le radium $B + C$ possède des rayons γ d'énergie voisine du maximum d'efficacité, tandis que le mésothorium + dérivés n'émet pas de lignes intenses dans ce domaine.

On peut enfin calculer la masse du béryllium à l'aide de ces résultats, en admettant que le noyau est formé de deux particules α et d'un neutron et que l'énergie de liaison est de $0,45 \times 10^6 \text{ eV}$. On obtient alors $9,013$ pour la masse de Be_9 en prenant pour masse du neutron la valeur moyenne de $1,0090 \pm 0,0005$. La masse de Be_9 ainsi calculée est plus faible de $0,0025$ unité de masse que celle qui a été mesurée directement par Bainbridge.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Constitution des particules élémentaires et forces nucléaires.* Note de M. **WALTER M. ELSASSER**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que les interactions entre les particules constituant les noyaux atomiques sont beaucoup plus grandes que les interactions électromagnétiques de ces particules pour des distances comparables aux dimensions des noyaux. Nous ne voulons cependant pas admettre que, dans le vide, il existe un autre type de champ que le champ électromagnétique.

Nous devons en conclure que les énergies que nous observons dans les liaisons nucléaires *sont localisées dans la région où les équations de Maxwell pour le vide cessent de valoir, c'est-à-dire à l'intérieur des particules élémentaires elles-mêmes*. Il est indispensable pour toute théorie de la structure nucléaire de tenir compte de l'extension finie et de la structure intérieure des particules. En d'autres termes, il faut construire un *modèle* d'une particule élémentaire.

Dans la théorie du continu on doit démontrer l'existence des particules, c'est-à-dire on doit expliquer pourquoi une certaine quantité d'énergie se maintient à l'intérieur d'une partie limitée de l'espace sans se dissiper de plus en plus. C'est un problème d'ordre essentiellement classique et sans rapport avec l'opération de quantification; c'est également la théorie classique qui nous a fourni la solution de ce problème en démontrant qu'il existe une classe de champs dont, à la rigueur, l'énergie ne se dissipe pas. Ce sont les champs *tourbillonnaires* (Helmholtz, W. Thomson). Un anneau tourbillonnaire en électrodynamique n'est rien d'autre qu'un courant circulaire. La présence d'un tel courant dans toutes les particules élémentaires se signale par le *spin* dont l'existence apparaît de notre point de vue comme la condition essentielle de la persévérance des particules dans le temps.

Prenons d'abord le cas de l'électron. Nous nous représentons l'électron sous la forme d'un tube annulaire à l'intérieur duquel la charge e se déplace avec une vitesse c . Le rayon de l'anneau sera $R = h/2\pi mc$ et le moment magnétique produit sera un magnéton de Bohr. Appliquons un modèle analogue au neutron et au proton, où nous avons numériquement $R = 2,1 \cdot 10^{-13}$ cm. Ici, on ne peut plus affirmer que le moment magnétique soit produit par le mouvement d'une seule charge e ; on pourrait par exemple supposer que, dans le neutron, deux charges opposées se déplacent avec des vitesses opposées. Toutefois, sans nous fixer sur des détails trop spéculatifs, nous admettrons que les anneaux ont environ le rayon R et qu'ils conduisent des courants appropriés à produire les moments magnétiques mesurés.

Les forces magnétiques entre deux anneaux de ce genre ne sont pas suffisamment grandes pour expliquer à elles seules une liaison. Mais on peut s'attendre que les interactions nucléaires présentent le même type de symétrie que celles de deux courants circulaires. On trouve une attraction entre deux courants macroscopiques s'ils sont parallèles. Remarquons cependant que leur rapprochement correspond à une *augmentation* de l'énergie magnétique, l'énergie nécessaire étant fournie par la source extérieure du courant. Le signe des interactions nucléaires est l'opposé,

c'est-à-dire il correspond au vrai signe de l'énergie magnétique. Puisque le neutron a un moment magnétique négatif, nous obtenons le schéma d'interaction suivant :

Neutron-proton.	{ Spins parallèles : attraction.
	{ Spins antiparallèles : répulsion.
Neutron-neutron.	{ Spins parallèles : répulsion.
Proton-proton.	{ Spins antiparallèles : attraction.

Ce schéma peut rendre compte d'un grand nombre de propriétés nucléaires.

PHYSIQUE INDUSTRIELLE. — *Mesure en laboratoire de l'indice de rugosité des revêtements de route.* Note de M. **ANDRÉ LÉAUTÉ**, transmise par M. Georges Charpy.

Au cours de ces dernières années, en France, en Grande-Bretagne, aux Pays-Bas, les Administrations ont mis en usage des appareils destinés à comparer l'indice de rugosité des revêtements en service, c'est-à-dire l'aptitude de ces revêtements à empêcher le dérapage des véhicules qui roulent sur eux. Mais ces appareils, parmi lesquels celui de la Ville de Paris dû à M. Boutteville paraît le plus perfectionné, s'ils donnent le moyen de contrôler la qualité d'un revêtement une fois réalisé, sont impuissants à faire prévoir avant la construction de la route, par des essais sur de petits échantillons, ce que pourra être l'indice de rugosité. Il importait que l'ingénieur chargé d'élaborer la formule du revêtement fût doté d'un instrument qui lui permit de prendre pour guide une mesure faite en laboratoire sur des maquettes de dimensions réduites.

L'appareil que j'ai réalisé, avec la collaboration de M. G. Dupont, est formé d'un châssis tiré par le fil d'un treuil et roulant, par trois petits galets, sur deux rails, qui sont posés sur la maquette de $15^{\text{cm}} \times 15^{\text{cm}}$ à étudier. Le châssis, qui est lesté, comprend un axe sur lequel, par l'entremise de billes, est montée une roue de 5^{cm} de diamètre munie d'un bandage caoutchouté plein. L'axe de la roue est libre de coulisser dans une direction normale à l'avancée de la roue, et il est sollicité dans cette direction par une force, dont la grandeur se règle à volonté et se mesure.

Sous l'influence de cette force, la roue subit en roulant un déplacement latéral progressif, qui s'accompagne parfois de glissements brusques. Comme il s'agit d'essais comparatifs, on adopte arbitrairement pour valeur

de dérapage celle qui correspond soit à un déplacement latéral progressif égal à 20 pour 100 du chemin longitudinal, soit à un glissement brusque; à ce moment, le rapport de la force latérale à la force verticale exercée sur la roue fournit une mesure relative de l'indice de rugosité.

L'exiguïté des échantillons cause une difficulté sérieuse; on ne saurait donner à la vitesse de la roue une valeur comparable à celle des automobiles sans risquer d'étendre à toute la mesure le trouble dû à l'entrée de la roue sur l'échantillon; mais l'abaissement de l'indice de rugosité sous l'influence de l'humidité, qui crée en pratique le danger de dérapage, ne se manifeste sur route que pour les vitesses élevées, de l'ordre de 30^{km} par heure au moins. L'appareil de laboratoire risquait donc de mal mettre en lumière le point le plus important de l'étude. On a constaté toutefois, qu'à condition de lester la roue de l'appareil de laboratoire de façon qu'elle exerçât sur le sol une pression deux à trois fois plus grande que dans l'appareil Boutteville, on obtenait une classification des revêtements, en fonction de leur indice de rugosité sous l'eau, qui se trouvait en harmonie avec la classification tirée des essais à grande échelle.

Le tableau ci-dessous résume les résultats, dont le détail sera donné dans un autre Recueil. Ils ont trait, pour la plupart, à des échantillons extraits de chaussées après un long service.

	Indice de rugosité sur revêtement	
	sec.	humide.
Verre.....	0,41	0,31
Asphalte comprimé en service.....	0,69	0,42
Fer ou bois raboté.....	0,62	0,51
Asphalte comprimé hors service (non lissé)...	0,69	0,54
Béton bitumeux.....	0,62	0,62
Goudron-charbon gravillonné.....	0,65	0,62

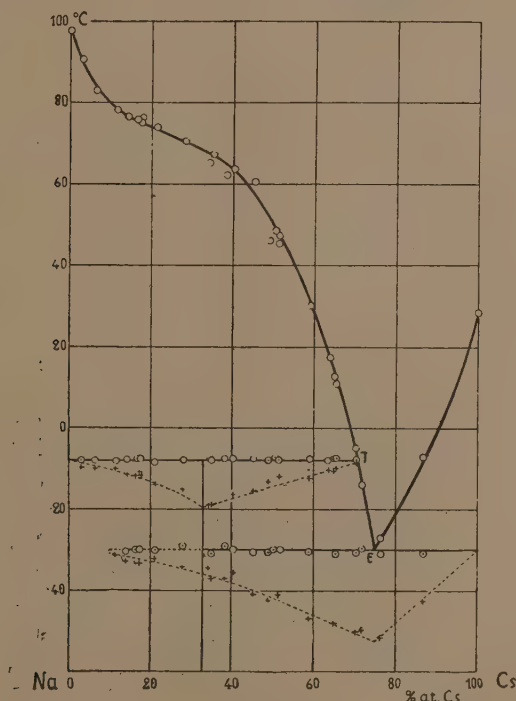
Les coefficients de la première colonne confirment l'opinion déjà formulée que, à sec, la plupart des revêtements sont antidérapants. Par contre, à l'état humide, il y a des variations importantes. Les coefficients de la deuxième colonne établissent entre les revêtements considérés un classement corroboré par la pratique courante.

En résumé, l'appareil et la méthode donnent la possibilité à l'ingénieur de prédéterminer l'indice de rugosité d'un revêtement nouveau, et de régler ses formules, avant toute réalisation sur route, par des mesures de laboratoire sur maquettes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagrammes de solidification des alliages formés par deux métaux alcalins : Alliages sodium-césium.* Note ⁽¹⁾ de M. E. RINCK, présentée par M. G. Urbain.

Poursuivant l'étude des alliages formés par deux métaux alcalins nous avons entrepris l'analyse thermique des mélanges sodium-césium de façon analogue à celle déjà décrite ⁽²⁾.

Le césium était préparé par action du calcium sur du chlorure de césium



pur, le métal obtenu était soumis ensuite à une double distillation fractionnée dans le vide. Sa température de fusion a été trouvée égale à $28^{\circ},3\text{ C.}$

Résultats. — Le diagramme de solidification, tel qu'il résulte des nombreuses analyses thermiques que nous avons effectuées, est reproduit dans la figure ci-dessus.

⁽¹⁾ Séance du 12 novembre 1934.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 49.

Il est caractérisé par un point d'eutexie E (75 pour 100 atomes de Cs; -30°C.) et un point de transition T (71 pour 100 atomes de Cs; -8°C.). La branche ET correspond au dépôt d'une combinaison nouvelle de formule Na^2Cs .

Pendant le refroidissement même lent des alliages moins riches en cæsium que le mélange T, la réaction : Liquide T + Na solide = Na^2Cs est à peine amorcée. Ceci se traduit sur les courbes de refroidissement par des paliers de transition très petits. Nous avons alors maintenu les mélanges à -12°C. pendant des temps allant jusqu'à 72 heures consécutives sans pouvoir rendre complète la réaction. En effet sur les courbes d'échauffement nous avons retrouvé trace du palier eutectique jusqu'à la composition de 10 pour 100 de cæsium.

Grandeur moléculaire du potassium, du rubidium et du cæsium au point de fusion du sodium. — La constante cryoscopique moléculaire du sodium, calculée à partir de la chaleur de fusion, a été trouvée égale à 435. Des mesures de pentes effectuées sur les liquidus des systèmes Na-K, Na-Rb et Na-Cs ont montré que l'abaissement à l'origine du point de congélation du sodium est de 400°C. pour une molécule-gramme de potassium, de 360°C. pour une molécule-gramme de rubidium ⁽¹⁾ et de 265°C. pour une molécule-gramme de cæsium.

Le poids moléculaire, tiré de ces chiffres, serait de 46 pour le potassium, de 104 pour le rubidium et de 218 pour le cæsium. Ceci correspond pour le potassium à 18 pour 100 molécules de K^2 , pour le rubidium à 22 pour 100 molécules de Rb^2 , et pour le cæsium à 64 pour 100 molécules de Cs^2 .

Grandeur moléculaire du sodium. — Jouniaux ⁽²⁾ a mis en évidence qu'aux températures supérieures à $63^{\circ},5\text{C.}$ (point de fusion du potassium) le molécule de sodium est sensiblement monoatomique. Confirmation de ce fait est donnée par la cryoscopie du sodium dans le rubidium et dans le cæsium (constantes moléculaires 371 et 363). Le poids moléculaire du sodium, déduit de ces mesures, serait 23,6 et 22,4.

Il paraît y avoir exception pour les solutions du sodium dans le potassium. En effet les mesures de Kurnakow ⁽³⁾ donneraient 28, celles de Van Bleiswijk ⁽⁴⁾ et les nôtres 35 comme poids moléculaire du sodium.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1404.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 35, 1924, p. 1607.

⁽³⁾ *Z. anorg. Chemie*, 30, 1902, p. 109.

⁽⁴⁾ *Z. anorg. Chemie*, 74, 1912, p. 152.

Dans ces conditions il semble logique d'admettre qu'en particulier sur notre diagramme Na—K, la pente du liquidus près du point de fusion de potassium est légèrement différente de celle que nous avons indiquée. Quelques mesures au voisinage de ce point permettront de lever le doute.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformations physicochimiques des sols de gomme arabique au cours du chauffage.* Note de M. **AUGUSTIN BOUTARIC** et M^{me} **MADELEINE ROY**, présentée par M. Delépine.

Par ébullition, une solution de gomme arabique est le siège d'une hydrolyse au cours de laquelle elle acquiert la propriété de réduire la liqueur de Fehling (¹). Les variations d'ordre physicochimique qu'elle éprouve ne sont pas moins importantes, comme le montrent les mesures de viscosité et de densité optique auxquelles nous avons procédé sur une solution de gomme arabique chauffée au bain-marie à 100° pendant des temps croissants. La viscosité η était mesurée à 26° au moyen du viscosimètre Baume-Vigneron et la densité optique h à la température du laboratoire, pour la longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},540$ au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon. Le tableau suivant donne les valeurs de $\eta/\eta_0 - 1$ (où η_0 désigne la viscosité de l'eau à 26°), de h et du facteur $\omega = 1/h (\eta/\eta_0 - 1)$ lié, comme l'un de nous l'a établi antérieurement (²), au nombre de particules que fournit 1^g de la matière dispersée prise à l'état sec.

Durée de chauffage.	$\eta/\eta_0 - 1$.	h .	ω .
0 heure	7,50	0,125	60
1 "	7,16	0,292	24,5
2 heures	6,70	0,314	21,3
3 "	6,58	0,330	19,9
4 "	6,24	0,336	18,6
6 "	5,89	0,360	16,4
8 "	5,78	0,370	15,6
10 "	5,55	0,412	13,5

La viscosité diminue progressivement à mesure que croît la durée du

(¹) AMY, *Bull. Soc. Chimie biologique*, 10, 1928, p. 1079.

(²) A. BOUTARIC, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 1332; *Bulletin de la Société chimique de France*, 4^e série, 49, 1931, p. 389.

chauffage, ce qui indique, d'après la formule d'Einstein (¹), une diminution du volume total des particules dispersées. La densité optique augmente d'une manière notable tandis que le facteur ω diminue progressivement, d'où il faut conclure que le nombre des particules de gomme arabique par unité de volume va lui-même en diminuant.

Tous ces résultats s'interprètent bien en admettant qu'il se produit au cours du chauffage une agglomération des particules en suspension qui entraîne une diminution de leur volume total. Si l'on admet avec Kruyt qu'une particule est constituée par un noyau de gomme arabique plus ou moins gonflé par hydratation entouré d'une couche diffuse de molécules d'eau dont les dipôles sont de moins en moins orientés à mesure qu'on s'éloigne de la particule, on conçoit que le volume total de la couche diffuse pour une particule formée par l'agglomération d'un certain nombre de particules élémentaires puisse être inférieur au volume des couches diffuses relatives à ces particules avant leur condensation.

2. Au moyen du tensiomètre de M. Lecomte du Noüy, nous avons suivi en fonction du temps, à la température de 17°, la tension superficielle en dynes par centimètre de la solution de gomme arabique avant toute ébullition (A), après une ébullition d'une heure (B) et de 8 heures (C).

<i>t.</i>	A.	B.	C.
5 minutes.....	73,5	72,7	70,8
10 »	73	71,2	68,6
30 »	71	67,2	65
1 heure.....	69,5	65	63,2
2 heures.....	68,5	63	62,3
3 »	68	62,4	62
4 »	67,8	62,3	61,5

Les mesures rapportées dans le tableau précédent montrent : *a*, que la gomme arabique abaisse la tension superficielle de l'eau, l'abaissement allant en croissant en fonction du temps pour tendre vers une limite, comme c'est le cas pour beaucoup de solutions de colloïdes hydrophiles; *b*, que la transformation éprouvée par la solution au cours de l'ébullition augmente l'abaissement de tension superficielle.

3. On classe souvent les colloïdes en colloïdes micellaires dont les particules seraient formées d'un conglomerat de molécules élémentaires et en

(¹) Il s'agit ici d'une formule d'Einstein généralisée de la forme $\eta = \eta_0(1 + k\varphi)$, *k* pouvant avoir une valeur supérieure à 2,5.

colloïdes moléculaires dont les particules seraient de véritables molécules différant uniquement des molécules des cristalloïdes usuels par leur masse élevée et leur structure complexe. Tandis que les sols des colloïdes micellaires sont en évolution incessante, ceux des colloïdes moléculaires se caractériseraient par une parfaite stabilité. Il résulte de nos expériences que la gomme arabique ne saurait être classée, comme on le fait quelquefois, parmi les colloïdes moléculaires. Ces expériences s'accordent beaucoup mieux avec l'hypothèse que la gomme existe dans les hydrosols à l'état de micelles, le sol éprouvant au cours de l'ébullition une hydrolyse accompagnée d'un grossissement des micelles, analogue à celle qui s'observe au cours du temps dans les sols d'hydrate ferrique et qu'on envisage souvent depuis Grimaux comme l'un des mécanismes les plus importants de formation et d'évolution des solutions colloïdales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la tension superficielle sur la vitesse d'ascension des solutions aqueuses à travers les corps poreux*. Note de M^{lle} **PAULETTE BERTHIER**, présentée par M. Delépine.

Dans la théorie qu'il a proposée pour rendre compte de l'ascension des liquides dans les corps poreux, M. C. E. Guye (¹) n'a fait intervenir que la densité et la viscosité du liquide. Certains auteurs (²) ont signalé que la tension superficielle du liquide peut avoir une influence importante sur la vitesse d'ascension de ces liquides dans les corps poreux, et l'on désigne souvent cette ascension sous le nom d'ascension capillaire ou électro-capillaire.

Nous nous sommes proposé d'étudier d'une manière directe l'influence de la tension superficielle sur la vitesse d'ascension des liquides dans les corps poreux. Pour cette étude il nous a paru préférable d'utiliser, non des liquides de nature différente, comme l'avait fait antérieurement P. de Heen (³), car on sait que la densité, la viscosité et la structure moléculaire du liquide peuvent intervenir dans le phénomène, mais un même liquide, l'eau par exemple, dont la tension superficielle aurait été modifiée par addition d'une substance tensio-active prise sous une concentration très

(¹) C. E. GUYE, *Helvetica physica Acta*, **2**, 1929, p. 445.

(²) BELL and CAMERON, *Journal of physical Chemistry*, **10**, 1906, p. 658.

(³) P. DE HEEN, *Bull. de l'Acad. Roy. de Belg.*, **11**, 1909, p. 549.

faible. Nos expériences ont porté sur des solutions de camphre, d'alcool isoamylique, de menthol et de saponine.

Nous avons comparé les vitesses d'ascension de ces diverses solutions avec celle de l'eau dans des bandes de papier filtre, en atmosphère saturée d'humidité et à la même température. Nous avons déterminé d'autre part la tension superficielle des solutions à la température où se fait l'ascension. Pour les solutions de camphre, d'alcool isoamylique et de menthol, dont les tensions superficielles dynamiques ne diffèrent pas sensiblement de leur valeur statique, nous avons utilisé la méthode des gouttes et employé à cet effet un compte-gouttes de Duclaux. Pour les solutions de saponine, substance à grosses molécules dissymétriques, les tensions superficielles évoluent avec le temps; aussi avons-nous déterminé les valeurs statiques de ces tensions superficielles au moyen d'une méthode d'arrachement.

Les expériences ont été faites dans une cave dont la température a varié seulement entre $12^{\circ},2$ et $14^{\circ},5$ au cours des diverses journées nécessaires aux essais. Nous donnons ci-dessous les tensions superficielles γ des diverses solutions :

- A. Solution saturée de camphre ($\theta = 12^{\circ},2$, $\gamma = 51,45$ dynes/cm).
- B. Solution saturée d'alcool isoamylique ($\theta = 13^{\circ}$, $\gamma = 27,5$ dynes/cm).
- C. Solution saturée de menthol ($\theta = 14^{\circ},5$, $\gamma = 61$ dynes/cm).
- D. Solution de saponine à 5^g par litre ($\theta = 12^{\circ},8$, $\gamma = 43,5$ dynes/cm).

Le tableau suivant donne les hauteurs d'ascension en centimètres : h_0 pour l'eau, h pour ces diverses solutions, dans un papier filtre épais mou, marque Durieux (masse par décimètre carré : $1^g,535$, teneur en cendres : $0^g,9$ pour 100).

<i>t.</i>	A.		B.		C.		D.	
	h_0 .	h .	h_0 .	h .	h_0 .	h .	h_0 .	h .
10 minutes....	9,5	9,5	9,8	9,7	9,6	9,6	9,7	9,7
20 » 	12,7	12,8	13,2	13,1	13,5	13,6	12,6	12,8
30 » 	15,5	15,2	15,8	15,7	15,7	15,9	15,1	15,2
1 heure.....	20,2	20,2	20,5	20,6	21,4	21,4	20,3	20,2
1 h. 30.....	23,8	23,8	24,4	24,3	25,2	25,1	24,3	24,2
2 heures.....	26,5	26,5	27	27,2	28	27,8	27,1	27,2
3 » 	30,7	30,7	31,4	31,5	32,5	32,4	31,7	31,5

Pour les solutions de saponine plus concentrées (à partir de 5^g par litre), on note une légère diminution de la vitesse d'ascension, qui croît avec la concentration, mais la viscosité des solutions va en augmentant

avec la concentration et la diminution de la vitesse d'ascension semble attribuable à cette augmentation de viscosité; en effet la variation du quotient t/h^2 en fonction de la viscosité η a la même allure pour les solutions de saponine et pour des solutions de saccharose dont les tensions superficielles sont très voisines de celle de l'eau.

Il résulte de nos mesures que la tension superficielle ne joue qu'un rôle insignifiant, sinon nul, dans la vitesse d'ascension des solutions aqueuses à travers les corps poreux. Comme l'avait fait remarquer M. A. Boutaric ⁽¹⁾ à propos de recherches sur l'ascension des solutions colloïdales à travers les corps poreux, il semble qu'il n'y ait aucune raison de désigner le phénomène sous le nom d'ascension capillaire ou électrocapillaire, susceptible de prêter à confusion, et qu'il soit préférable d'adopter celui d'imbibition à travers les corps poreux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de certains alliages définis.*

Note de M. **PIERRE PINGAULT**, transmise par M. Georges Charpy.

Les composés définis que forment les métaux entre eux ont fait l'objet d'études dont les conclusions sont loin d'être toujours concordantes. C'est, d'ordinaire, d'après des observations d'ordre physicochimiques qu'on est conduit à admettre l'existence de telle ou telle combinaison entre deux métaux, mais il est exceptionnel qu'on soit arrivé à vérifier ces conclusions par voie chimique en isolant le composé défini.

Pour préparer un tel composé, la méthode de choix consiste à opérer par synthèse, en partant d'un des éléments à l'état libre et en le faisant agir sur combinaison où figure le deuxième élément, surtout quand cette combinaison peut être choisie de telle façon que son excès soit facile à éliminer.

Ce procédé a été employé dans quelques cas pour préparer des composés d'un métal et d'un métalloïde, analogues à ceux que forment deux métaux entre eux. Ainsi, par action du fer sur le siliciure de cuivre, M. Lebeau ⁽²⁾ a pu isoler certains composés du fer et du silicium. De même, en faisant agir à basse température le fer sur des composés du carbone tels que les cyanures alcalins et l'oxyde de carbone, M. Charpy ⁽³⁾ et moi-

⁽¹⁾ A. BOUTARIC, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2247.

⁽²⁾ LEBEAU, *Comptes rendus*, 128, 1899, p. 933.

⁽³⁾ CHARPY, *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 1000.

même (1) avons pu préparer à l'état pur la cémentite et en étudier diverses propriétés,

En suivant certaines indications qui m'ont été fournies par MM. Charpy et Decorps, j'ai appliqué une méthode semblable à la préparation du composé fer-étain le plus riche en étain, de formule FeSn^2 , composé qui joue un rôle important dans l'étamage et dans la soudure du fer.

Ce composé est difficile à réaliser par union directe des deux éléments. Le fer ne se combine pratiquement pas avec l'étain aux basses températures, ainsi que l'ont montré Edwards et Preece dans des travaux récents (2) et, d'autre part, le composé cherché n'est stable qu'au-dessous de 496° .

On peut, par contre, l'obtenir en grandes quantités en faisant réagir, sur l'étain fondu, certains composés du fer à des températures inférieures à 300° .

Ainsi, par exemple, en mettant en présence, à la température de 250° , de l'étain pur et une solution de chlorure de zinc chargée de chlorure ferreux, on obtient, au bout d'un temps assez court, le composé défini sensiblement pur. Une partie de l'étain réagit sur le chlorure ferreux pour donner du chlorure stanneux qui se décompose ultérieurement en oxychlorure et le fer mis en liberté réagit sur le restant de l'étain.

Dans une expérience, j'ai ainsi obtenu les chiffres suivants :

Au bout de	6 heures	l'étain contenait	15,2	pour 100 de fer
»	8	»	19,1	»
»	12	»	18,9	»

pour 19,04 pour 100 théorique.

Le chlorure de zinc ne sert d'ailleurs, dans ce cas, qu'à réaliser une solution bouillante à 250° . En opérant en autoclave, j'ai pu éviter entièrement l'emploi du chlorure de zinc.

En appliquant cette méthode, j'ai chauffé de l'étain en présence d'une solution de chlorure ferreux contenant 340^s de FeCl^2 par litre. Après 26 heures de chauffage, le culot d'étain contenait en moyenne 9 pour 100 de fer. L'alliage était fortement hétérogène et les parties les plus riches en fer en contenaient jusqu'à 14 pour 100. Cette hétérogénéité est due au fait que le composé FeSn^2 prend naissance à la surface de l'étain, avant même que la fusion ait lieu, et, en l'absence d'une agitation suffisante, protège le

(1) PINGAULT, *Ann. de Chimie*, 20, 1933, p. 371.

(2) EDWARDS et PREECE, *Journ. Iron Steel Institute*, 124, 1931, p. 41.

restant de l'étain contre toute action ultérieure. On peut d'ailleurs traiter la masse métallique par du chlorure ferreux, après pulvérisation, dans une deuxième ou une troisième opération, de façon à l'enrichir progressivement en fer. Les dernières traces d'étain non combiné sont éliminées par des lavages à l'acide nitrique de densité 1,2, dans lequel le composé FeSn^2 est insoluble.

On arrive ainsi à préparer ce composé à des températures inférieures à 300° par action directe du chlorure ferreux sur l'étain. C'est, par un processus analogue qu'il prend naissance dans l'étamage du fer. Le chlorure de zinc servant au décapage réagit sur le fer en présence d'eau pour donner de l'oxychlorure de zinc et du chlorure ferreux.

Si en effet, on maintient du fer au contact d'une solution de chlorure de zinc, aux environs de 250° , on constate une dissolution rapide du métal, avec production de chlorure ferreux et dégagement d'hydrogène, le chlorure de zinc passant à l'état d'oxychlorure.

C'est le chlorure de fer ainsi formé, et maintenu en solution dans le chlorure de zinc qui réagit sur l'étain pour donner le composé FeSn^2 constituant des mattes que l'on rencontre dans les bains d'étain fondu servant à l'étamage du fer.

On peut isoler ce composé du sein de ces mattes par voie chimique ou par voie purement mécanique. Ainsi en attaquant les mattes par de l'acide azotique au quart, puis par de l'acide azotique de densité 1,2, on obtient des poudres métalliques titrant très sensiblement 19 pour 100 de fer.

Dans une autre opération, j'ai comprimé ces mattes à chaud à une température voisine de 290° sous une pression de 20 tonnes par centimètre carré, j'ai ainsi obtenu une pastille contenant 19,5 pour 100 de fer.

Cette méthode de préparation des composés, par voie de synthèse indirecte, paraît être générale et peut s'appliquer, en particulier, à d'autres métaux.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Recherche et dosage rapide du chlore actif très dilué dans l'eau.* Note de M. **LUCIEN LEROUX**, présentée par M. A. Desgrez.

La recherche du chlore actif très dilué dans l'eau présente une grande importance pratique depuis que, dans de nombreuses villes, les eaux d'alimentation, avant d'être envoyées dans les canalisations, et les eaux de piscines de natation, après avoir été utilisées par les baigneurs, sont soumises

à un traitement de purification bactérienne par de minimes quantités de chlore actif fourni par du chlore gazeux et par des hypochlorites.

Malheureusement, cette recherche s'avère difficile lorsque la dose de chlore libre descend au-dessous de $0^{\text{mg}},5$ par litre (¹).

Nous sommes parvenu à fixer une méthode simple et d'une extrême sensibilité pour la recherche et le dosage sur le lieu même du prélèvement.

Principe. — Cette méthode applique une réaction colorée très sensible du brome indiquée par MM. G. Denigès et L. Chelle en 1912 : la coloration violette d'une solution aqueuse de fuchsine sulfurique (²).

Si à une solution même très étendue de chlore libre dans l'eau, on ajoute un cristal de bromure de potassium, il y a libération de brome, molécule à molécule, et celui-ci peut être aisément caractérisé et dosé au moyen de la réaction de Denigès-Chelle, car la coloration, aux dilutions considérées, est proportionnelle aux quantités de brome libre existant. De la quantité de brome trouvée, on déduit aisément celle du chlore (³).

Sensibilité. — Cette réaction permet de caractériser et de doser des quantités de chlore libre comprises entre $0^{\text{mg}},005$ et $0^{\text{mg}},700$ par litre (¹).

Le colorant formé est très stable. La présence de matières organiques telles que l'urée, à la dose de 300^{mg} par litre, celle de nitrates, même en fortes doses (300 à 400^{mg} d'azote par litre) ne gênent ni la recherche, ni le dosage.

Mode opératoire. Réactif. — On le prépare en versant 10^{cm^3} d'une solution aqueuse de fuchsine au $1/1000^{\text{e}}$ dans 100^{cm^3} d'acide sulfurique au $1/20^{\text{e}}$. Le réactif se décolore en 1 heure; il est inaltérable.

Recherche. — A 50^{cm^3} d'eau chlorée à examiner, contenus dans un tube à

(¹) Parmi les réactifs connus, le *réactif iodo-amidonné* a pour limite de sensibilité $0^{\text{mg}},1$, de chlore libre par litre. Le *chlorhydrate d'hexaméthyltriparaminotr-i-phénylméthane* marque encore (coloration violacée) avec $0^{\text{mg}},03$ par litre. Mais ce réactif est peu courant. Il doit être préparé par réduction du violet cristallisé (hexaméthylé) au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique. L'*orthotoluidine* en solution chlorhydrique donne une coloration jaune perceptible encore avec $0^{\text{mg}},02$. Mais la coloration obtenue disparaît rapidement.

(²) *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 1010.

(³) Les auteurs cités ont montré que ce réactif donne, en présence du chlore, une coloration jaune. Nous avons constaté que la teneur en chlore ne doit cependant pas être inférieure à $0^{\text{mg}},3$ par litre et que, d'autre part, cette coloration est peu stable et se prête mal à un dosage.

(⁴) Au delà de cette dose de $0^{\text{mg}},700$ par litre, le colorant formé manque de stabilité.

essai de diamètre tel que l'épaisseur du liquide atteigne environ 15^{cm} , on ajoute un cristal de bromure de potassium. On agite. Puis, la dissolution effectuée, on verse 1^{cm^3} de réactif et 1^{cm^3} d'acide acétique pur. Il se développe alors une coloration rose violette qui se stabilise au bout d'un quart d'heure et que l'on perçoit très nettement, même avec des dosés infimes de chlore, si l'on prend soin d'examiner le tube perpendiculairement à la surface du liquide et dans toute l'épaisseur de celui-ci. Le colorant formé est facilement déplacé par agitation avec une petite quantité de chloroforme (3^{cm^3}).

Dosage. — Le dosage est fait colorimétriquement. Un procédé pourrait consister à comparer la teinte obtenue avec une gamme colorée établie au moyen d'une solution d'hypochlorite titrée, en suivant la technique ci-dessus. Mais ceci est relativement compliqué à réaliser sur le terrain. Le procédé suivant nous a paru plus simple et au moins aussi précis.

Partant de l'observation que la coloration obtenue avec la réaction décrite est absolument identique à celle d'une solution diluée (N/500) de permanganate de potassium, il consiste à ajouter goutte à goutte, dans un tube témoin de même diamètre, contenant 49^{cm^3} d'eau distillée exempte de matières organiques, la solution de permanganate, en agitant fréquemment, jusqu'à l'égalité de teinte avec le tube de réaction.

Si l'on a pris soin au laboratoire de déterminer, au moyen d'une gamme chlorée, le nombre exact de gouttes de solution permanganique nécessaires pour obtenir des teintes correspondantes et de tracer la courbe de cette épreuve en portant en abscisses le nombre de gouttes de solution permanganique et en ordonnées le degré de chloration, il est possible de déterminer sur le terrain, en quelques minutes, avec l'emploi d'un simple flacon compte-gouttes et l'examen de cette courbe, la teneur en chlore libre de l'eau examinée.

La commodité d'emploi et la sensibilité extrême de ce procédé nous font espérer qu'il peut rendre quelques services dans le contrôle de la chloration des eaux chaque fois que l'essai habituel à l'iodure amidonné fait soupçonner des doses de chlore inférieures à $0^{\text{mg}},5$ par litre.

EFFET RAMAN ET CHIMIE. — *Sur la transposition allylique. Études par l'effet Raman.* Note (1) de M. ALBERT KIRRMANN, présentée par M. G. Urbain.

On sait que l'acroléine conduit par Cl^3P à un mélange de deux dichlorures, isomères synioniques (2), faciles à séparer, et où le produit anormal domine. L'aldéhyde crotonique donnerait, d'après Kékulé, un dérivé unique (3). En réalité, le produit est également un mélange, mais son étude chimique est moins facile. On obtient un produit (mélange des dichlorures), distillant de 120 à 125°, ayant 56,5 pour 100 de chlore. La distillation, du moins avec les moyens employés, ne permet pas de le résoudre en deux paliers, et les réactions chimiques conduisent à des dérivés uniques distillant bien. L'éthylate de sodium ne donne pas l'acétal qu'on pourrait attendre, mais uniquement l'oxyde monochloré déjà connu. D'après son point d'ébullition et sa résistance à un excès de réactif, il n'a pas la formule normale, proposée par Kékulé, mais la formule isomère, $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{CH}=\text{CHCl}$ ($\text{Eb}_{760}=132$ à 133° ; $\text{Eb}_{56}=54-55^\circ$; $d_{16}=0,960$; $n_{16}^D=1,432$). Le spectre Raman présente une seule raie de double liaison, le produit est donc unique. L'acétate de sodium donne l'acétine correspondante ($\text{Eb}_{16}=57-58^\circ$; $d_{17}=1,090$; $n_{17}^D=1,443$). L'effet Raman devait prouver sans peine que le dichlorure est réellement un mélange des deux isomères synioniques, $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}^2$ (normal) et $\text{CH}^3-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CHCl}$ (anormal). Les fractions 120-123° ($d_{20}=1,130$; $n_{20}^D=1,464$) et 124-125° ($d_{18}=1,140$; $n_{18}^D=1,466$) donnent les mêmes raies, mais avec des intensités différentes. En particulier, il existe deux raies éthyléniques, 1666 et 1620 cm^{-1} , la première plus forte dans la fraction de tête, l'autre dans la fraction de queue. La première correspond exactement à celle du bromure de crotyle, *trans* (4), la deuxième est plus basse (à cause du Cl vinylique) que celle du méthylvinylcarbinol (1638). Cette confirmation a été complétée par la comparaison avec les homologues inférieurs pour les deux chlorures, avec l'alcool homologue de l'éther ainsi qu'avec son acétate. Les déplacements de fréquence sont bien ceux qu'on peut prévoir.

(1) Séance du 5 novembre 1934.

(2) KIRRMANN, PACAUD et DOSQUE, *Bull. Soc. chim.*, 1, 1934, p. 860.

(3) KÉKULÉ, *Lieb. Ann. Chem.*, 62, 1875, p. 98.

(4) GRÉDY et PIAUX, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1235.

Il est à remarquer que tous ces corps semblent exister sous la forme *trans* seule, ou que la forme *cis* est en quantité très faible.

1,1-dichloropropylène-2 : 262 F, 337 tf, 416 F, 573 f, 723 m, 771 F, 945 tf, 1028 f, 1211 tf, 1294 m, 1419 m, 1641 TF.

1,3-dichloropropylène-2 : 333 F, 417 tf, 447 f, 682 TF, 777 f, 822 m, 925 tf, 1076 f, 1159 m, 1243 F, 1282 m, 1295 m, 1442 f, 1632 TF, 2964 f.

Mélange des deux dichlorobutènes (Eb 124-125°) : 251 f⁽¹⁾, 272 m⁽²⁾, 366 F⁽²⁾, 380 m⁽¹⁾, 420 m⁽²⁾, 458 tf, 642 \pm 12 bTF⁽²⁾, 689 tf⁽¹⁾, 734 f⁽¹⁾, 806 m⁽¹⁾, 833 f, 895 tf, 916 f⁽²⁾, 1017 f⁽²⁾, 1082 m⁽¹⁾, 1144 F⁽²⁾, 1206 tf⁽¹⁾, 1223 f⁽²⁾, 1250 tf, 1289 \pm 7 bF⁽²⁾, 1325 tf, 1380 f⁽¹⁾, 1449 F⁽¹⁾, 1621 TF⁽²⁾, 1666 F⁽¹⁾, 2873 tf, 2920 m, 2987 f, 3046 f.

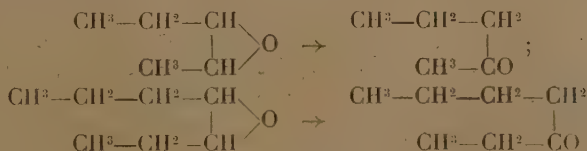
Alcool β -chloroallylique : 333 f, 385 F, 490 f, 749 tf, 781 f, 809 f, 842 f, 1020 \pm 15 bm, 1275 F, 1460 m, 1637 F.

Acétate de β -chloroallyle : 239 tf, 311 m, 642 aF, 751 tf, 782 m, 817 af, 851 m, 906 af, 965 af, 1036 aF, 1106 f, 1222 btf, 1292 F, 1362 af, 1382 f, 1450 \pm 12 bm, 1644 F, 1744 aF, 2884 tf, 2944 F, 3049 m.

1-chloro-3-éthoxybutène-1 : 307 m, 359 m, 452 f, 500 m, 802 m, 851 F, 902 f, 1089 m, 1154 m, 1280 TF, 1453 TF, 1633 F, 2867 f, 2934 m, 2986 m.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions moléculaires des oxydes α bissecondaires de la série aliphatique et de structure normale.* Note de MM. M. FAVORSKY, M. TCHITCHONKINE et I. IWANOW, présentée par M. Béhal.

Les transpositions moléculaires des oxydes α secondaires acycliques en cétones sont intéressantes parce qu'elles peuvent donner une indication exacte des positions de l'atome de carbone dans la chaîne normale et son influence sur sa capacité de fixer l'oxygène. Nous avons étudié les transpositions moléculaires des oxydes des méthyléthyl et éthylpropyléthylènes symétriques, chauffés avec Cl^2Zn , et nous avons montré que dans les deux cas pendant la transposition en cétone l'oxygène de l'oxyde est fixé par l'atome de carbone qui occupe la position la plus proche de la périphérie de la chaîne normale



(¹) Raie nettement plus forte dans la première fraction.

(²) Raie nettement plus forte dans la dernière fraction.

Il s'ensuit que dans une chaîne normale les atomes de carbone sont qualitativement différents, ils possèdent à des degrés différents la capacité de fixer l'oxygène. Cette capacité est minima chez les atomes centraux et grandit dans la direction de la périphérie de la chaîne. La capacité affinitaire des radicaux ne peut rien expliquer dans ce cas parce que si dans le second cas la transposition se produit dans la direction du radical, possédant une capacité affinitaire plus petite $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 < \text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2$, dans le premier elle se produit dans la direction du radical, possédant une capacité affinitaire plus grande $\text{CH}^3 > \text{CH}^3 - \text{CH}^2$.

L'oxyde du méthyléthyléthylène symétrique fut obtenu en partant du diéthylcarbinol et en passant par le méthyléthyléthylène symétrique et l'éther monochlorhydrique du glycol correspondant. Ébullition de l'oxyde, $79^{\circ}\text{--}82^{\circ}$; poids spécifique $d_4^0 = 0,8328$, $d_4^{20} = 0,8122$.

L'oxyde fut plusieurs fois chassé par le Cl^2Zn fondu, chauffé à $315\text{--}320^{\circ}$. Le produit obtenu fut chaque fois distillé, la fraction supérieure, Eb. $100\text{--}110^{\circ}$, fut distillée encore plusieurs fois, Eb. $101\text{--}103^{\circ}$, poids spécifique $d_4^0 = 0,8274$; $d_4^{20} = 0,8083$; R. M. trouvée $25,118$; calculée $25,174$. La semi-carbazone de la cétone obtenue recristallisée deux fois dans l'eau fondait à $110\text{--}111^{\circ}$, ce qui répond à la semi-carbazone de la méthylpropylcétone ⁽¹⁾. La semi-carbazone de la diéthylcétone fond à 139° . Le mélange de la semi-carbazone obtenue avec la semi-carbazone de la méthylpropylcétone possédait le même P. F., le mélange avec la semi-carbazone de la diéthylcétone fondait à $102\text{--}107^{\circ}$. L'oxyde de l'éthylpropyléthylène fut obtenu en partant du dipropylcarbinol en passant par l'éthylpropyléthylène symétrique, l'oxydation de ce dernier fut faite d'après la méthode de Prilegaew ⁽²⁾ au moyen de l'hydroperoxyde de benzoyle. L'oxyde bout à $131\text{--}132^{\circ}$; $d_4^0 = 0,8339$; $d_4^{20} = 0,8183$. L'oxyde fut chassé par le ZnCl^2 , chauffé à $320\text{--}350^{\circ}$. Une distillation fractionnée des produits de la réaction a fourni la fraction $140\text{--}148^{\circ}$, qui donna une semi-carbazone à P. F. $77\text{--}98^{\circ}$, répondant à l'éthylbutylcétone. L'éthylbutylcétone pure Eb. $147\text{--}148^{\circ}$, obtenue par la décomposition de la semi-carbazone fut oxydée par l'acide chromique. La formation des acides acétique et valérique fut prouvée par l'analyse des sels d'argent.

⁽¹⁾ *Berl. Ber.*, 29, p. 611.

⁽²⁾ *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 42, 1910, p. 1387.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation par la méthode de Fischer du sorbose et de ses dérivés acétylés*. Note de M. GEORGES ARRAGON, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons précisé les conditions de la réaction de Fischer ⁽¹⁾ et de Lobry de Bruyn et van Enkenstein ⁽²⁾ pour préparer le méthylsorboside et nous l'avons appliquée au tétraacétylsorbose, au pentaacétylsorbose et au méthyltétraacétylsorboside. Les deux premiers dérivés seulement donnent le méthylsorboside identique à celui de Fischer.

Préparation du méthylsorboside. — Le sorbose est dissous à froid dans 30 fois son poids d'alcool méthylique sec renfermant 0,5 pour 100 de gaz acide chlorhydrique sec. On laisse en contact soit à 0°, soit à 20°, soit à 37°. On suit le cours de la réaction par des lectures polarimétriques; à son terme, un dosage de sucre réducteur restant indique la quantité de sucre méthylé. Après neutralisation par le carbonate d'argent, on distille l'alcool méthylique dans le vide et l'on épuise directement le sirop par l'acétone. On distille la solution acétonique jusqu'à l'apparition d'un trouble et on laisse reposer; le méthylsorboside cristallise.

La vitesse de la réaction dépend, d'une part : de l'âge des solutions chlorhydriques employées et peut varier de 15 heures à 10 jours; et d'autre part, de la température. Dans tous les cas, 92 pour 100 du sucre sont méthylés et l'on recueille le méthylsorboside avec un rendement moyen de 83 pour 100. Par contre, si l'on opère à 37° ou au bain-marie, 70 pour 100 seulement sont méthylés et l'on n'obtient que 30 et même 10 pour 100 de dérivé cristallisé. Le reste est un résidu sirupeux hygroscopique, plus ou moins réducteur, signalé par Fischer.

Le méthylsorboside ainsi obtenu n'est pas réducteur. Par hydrolyse acide, on peut régénérer le sorbose caractérisé par son point de fusion de 160° et son pouvoir rotatoire de $-41^{\circ}40$.

Après recristallisation, le méthylsorboside fond à $+118^{\circ}5$. Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 2 pour 100 est de $[\alpha]_{D}^{20} = -90^{\circ}21$ et de -100° dans l'alcool méthylique.

Fischer avait donné les valeurs : P. F. 120° - 122° et un pouvoir rotatoire pris dans l'eau de $[\alpha]_D^{20} = -88^{\circ}7$.

(1) FISCHER, *Ber. d. chem. Ges.*, 28, 1895, p. 1145 et 1159.

(2) *Rec. Trav. chim. des Pays-Bas*, 32, 1900, p. 1.

Lobry de Bruyn avait donné : P. F. 119° et un pouvoir rotatoire dans l'eau $[\alpha]_D^{20} = -88.5$.

L'analyse du méthylsorboside donne pour 100^{ms} de dérivé :

	Trouvé.	Théorique.
Groupe méthoxyle OCH_3	15 ^{mg} ,85	15 ^{mg} ,98
Sucre après hydrolyse.....	91 ^{mg} ,0	92 ^{mg} ,7

Méthylation et désacétylation du tétraacétylsorbose. — Si l'on essaye de méthyler par la méthode de Fischer le tétraacétylsorbose (3) et (4), on peut constater qu'il se méthyle et se désacétyle simultanément et l'on obtient le méthylsorboside. On s'assure par des lectures polarimétriques, faites avant et après l'addition du carbonate d'argent que la désacétylation n'a pas lieu au cours de la neutralisation. Nous avons tenté, sans résultat, de séparer les deux actions en employant des solutions chlorhydriques vieilles, donc plus douces, ou en opérant à 0°. La réaction n'est que considérablement ralentie; mais dans tous les cas, 92 pour 100 du sucre sont méthylés et l'on obtient le méthylsorboside cristallisé avec un rendement moyen de 65 pour 100.

Le point de fusion du dérivé ainsi obtenu est de 118°,5. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique est de $[\alpha]_D^{20} = -99.6$.

Méthylation et désacétylation du pentaacétylsorbose. — La même étude de la réaction de Fischer sur le pentaacétylsorbose, montre que ce dernier se méthyle et se désacétyle en même temps, tout comme le tétraacétylsorbose. La réaction a lieu avec la même vitesse (30 heures à 20°); 90 pour 100 du sucre sont méthylés et le rendement en dérivé cristallisé est de 50 pour 100.

Le méthylsorboside ainsi obtenu fond également à — 118°5; son pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique est de $[\alpha]_D^{20} = -100.0$.

Enfin nous avons pensé que cette méthode pouvait nous servir à désacétyler le méthyltétraacétylsorboside dont nous décrirons prochainement la préparation. Mais la réaction de désacétylation ne s'applique pas dans ce cas. Même en présence d'un taux plus élevé d'acide chlorhydrique, ou en présence de traces d'eau qui pourraient amorcer la saponification des groupements acétylés, la réaction n'a pas lieu. A 37°, on observe, au contraire, une variation de pouvoir rotatoire en sens inverse de celle observée dans

(1) G. ARRAGON, *Comptes rendus*, 196, 1932, p. 1733.

(2) G. ARRAGON, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1508.

les autres cas; la solution qui primitivement n'était pas réductrice devient réductrice et se caramélise. Au bout de 10 jours, la solution renferme 35 pour 100 de sucre réducteur et l'on obtient un sirop brun incristallisable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dédoublement de quelques cyclanes-diols.*

Note ⁽¹⁾ de MM. MARCEL GODCHOT, MAX MOUSSERON et ROGER

RICHAUD, présentée par M. Delépine.

Nous avons poursuivi nos recherches sur les composés alicycliques actifs en essayant d'obtenir quelques nouveaux glycols cyclaniques actifs afin de les comparer à ceux déjà connus.

Le cyclohexanediol-1.2-*trans* et le cycloheptanediol-1.2-*trans* seuls jusqu'ici ont pu être dédoublés, le premier par Derx ⁽²⁾, le second par deux d'entre nous ⁽³⁾, en provoquant la scission en leurs diastéréoisomères par cristallisation dans un solvant approprié de leurs diesters sulfuriques à l'état de sel de strychnine.

Dans cette Note, nous appliquerons ce mode de dédoublement au cyclopentanediol-1.2-*trans* et aux deux méthyl-1-cyclohexanediols-3.4-*cis* et *trans* de façon à obtenir ces trois glycols actifs.

I. *Dédoublément du cyclopentane diol-1.2-trans.* — Ce diol ($F = 54^{\circ},5$) préparé facilement par hydratation de l'époxy-cyclopentane en autoclave à 125° durant six heures en présence de quatre fois son poids d'eau ⁽⁴⁾ est estérifié par l'acide sulfurique à -15° et le sel de strychnine du diester sulfurique est soumis à une cristallisation fractionnée soit dans l'eau, soit dans l'alcool à 85° ; on sépare ainsi les deux diastéréoisomères à pouvoir rotatoire constant dont l'activité optique est représentée par les valeurs suivantes : $[\alpha]_{546} = -22^{\circ},20$ et $[\alpha]_{546} = -31^{\circ},60$. Par un traitement approprié dont le détail sera décrit ailleurs, on arrive, à partir de ces sels de strychnine, aux cyclopentanediols 1.2-*trans* actifs, constitués par un liquide visqueux, $[\alpha]_{589} = \pm 33^{\circ},60$ à 22° .

II. *Dédoublément des méthyl-1-cyclohexanediols-3.4-cis et trans.* — S'il est possible de prévoir l'existence de quatre méthyl-1-cyclohexanediols 3.4-stéréoisomères, jusqu'ici deux d'entre eux seulement ont pu être

⁽¹⁾ Séance du 19 novembre 1934.

⁽²⁾ *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **41**, 1922, p. 318.

⁽³⁾ M. GODCHOT et M. MOUSSERON, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 837.

⁽⁴⁾ M. GODCHOT et F. TABOURY, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **13**, 1913, p. 536.

préparés, l'un ($F = 35-36^\circ$) par oxydation permanganique du méthyl-1- Δ_3 -cyclohexène selon les indications de Nametkin et M^{me} Brussof (¹), l'autre ($F = 63-64^\circ$) obtenu autrefois par Bedos et l'un de nous (²) par hydratation de l'époxyde correspondant. Le premier de ces diols est un dérivé *cis*, en ne considérant que les positions relatives des deux hydroxyles; il est susceptible en effet de se combiner avec l'acétone en présence d'acide chlorhydrique, en donnant un liquide d'odeur aromatique ($d_{20} = 0,962$, $n_D^{20} = 1,4456$), le second au contraire, ne donnant pas de combinaison acétonique, peut être considéré comme un dérivé *trans*. Ces deux glycols alicycliques sont du reste tous deux dédoublables en leurs antipodes optiques.

La même méthode de dédoublement, à l'aide des esters sulfuriques combinés à la strychnine, nous a permis tout d'abord pour le glycol-*cis* d'arriver aux deux sels de strychnine diastéréoisomères présentant respectivement les pouvoirs rotatoires : $[\alpha]_{546} = -35^\circ, 55$ (cristallisation aqueuse) et $[\alpha]_{546} = -42^\circ, 50$ (cristallisation alcoolique), d'où l'on peut extraire le méthyl-1-cyclohexanediol-3.4-*cis* actif $[\alpha]_{589} = \pm 18^\circ, 10$ à 22° .

Il nous a été possible également de scinder le sel de strychnine du méthyl-1-cyclohexanediol-3.4-*trans* en deux diastéréoisomères : $[\alpha]_{546} = -37^\circ, 10$ (cristallisation aqueuse) et $[\alpha]_{546} = -30^\circ, 10$ (cristallisation alcoolique), correspondant au méthyl-1-cyclohexanediol-3.4-*trans* actif, liquide visqueux possédant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{589} = \pm 19^\circ, 40$ à 22° .

Le tableau suivant réunit les pouvoirs rotatoires spécifiques pour diverses longueurs d'onde et les indices de dispersion, pour les divers diols alicycliques étudiés jusqu'ici par nous :

	$[\alpha]_{589}^\circ$	$[\alpha]_{519}^\circ$	$[\alpha]_{546}^\circ$	$[\alpha]_{436}^\circ$	$n_D/\lambda\mu$
Cyclopentanediol-1.2- <i>trans</i>	33,60	35,10	39,60	67,60	1,710
Cyclohexanediol-1.2- <i>trans</i>	42,0	43,90	49,55	84,60	1,710
Méthyl-1-cyclohexanediol-3.4- <i>cis</i> . . .	18,10	19,60	21,70	36,60	1,709
Méthyl-1-cyclohexanediol-3.4- <i>trans</i> .	19,40	20,20	22,80	39,15	1,716
Cycloheptanediol-1.2- <i>trans</i>	37,50	39,10	44,25	77,65	1,710

Si nous comparons le cyclopentanediol, le cyclohexanediol et le cycloheptanediol, on constate que les valeurs obtenues présentent quelques analogies, le pouvoir rotatoire spécifique étant supérieur pour le cycle

(¹) Ber. d. ch. Ges., 56, 1923, p. 1807.

(²) M. GODCHOT et P. BEDOS, Comptes rendus, 175, 1922, p. 1411.

en C°. Pour les aminoalcools correspondants ⁽¹⁾, on trouve que leur activité optique est comparable à celle des glycols pour les cycles à cinq ou six atomes de carbone, mais on constate une grande différence entre le cycloheptanediol et l'aminocycloheptanol. L'examen des résultats obtenus pour les méthyl-1-cyclohexanediol-3.4-*cis* et *trans* montre peu de différence entre eux, mais un abaissement considérable par rapport au cyclohexanediol non substitué; il en est du reste de même pour le méthyl-1-amino-3-cyclohexanol-4, dont l'activité optique est inférieure à celle de l'amino-2-cyclohexanol-1; enfin l'indice de dispersion varie faiblement dans cette série de diols actifs.

GÉOLOGIE. — *Itinéraire géologique d'Aqqa à Tindouf* (Sahara marocain).

Note de MM. JACQUES BONDON et LOUIS CLARIOND, présentée par M. Ch. Jacob.

L'insécurité régnant entre le Djebel Bani et la Hammada du Drâa y interdisait, jusqu'à cette année, les reconnaissances géologiques. Seul L. Gentil ⁽²⁾, dans son audacieux voyage d'exploration de 1923, avait pu dépasser le Djebel Bani de quelques kilomètres, reconnaissant la présence du Dévonien inférieur à Anererif (5^{km} au Sud de Tatta). En 1925 et 1928, N. Menchikoff ⁽³⁾, profitant des reconnaissances des compagnies sahariennes au Sud du cours saharien de l'Oued Drâa, y démontrait l'existence d'une série paléozoïque allant du Dévonien supérieur au Westphalien. Enfin, à la suite des opérations sur Tindouf, en avril 1934, G. Descosy et E. Roch ⁽⁴⁾ caractérisaient l'Hunsruckien à Mersakhsaï, à une trentaine de kilomètres au Sud d'Aqqa.

En octobre dernier, nous avons pu suivre un convoi de ravitaillement et lever sommairement un itinéraire géologique entre Aqqa et Tindouf, reliant ainsi entre eux les travaux de nos devanciers.

Les terrains primaires sont visibles jusqu'à Merkala, où ils s'enfoncent sous la Hammada du Drâa; de structure monoclinale, ils forment de longues arêtes NE-SW séparées par des plaines caillouteuses.

⁽¹⁾ M. GODCHOT, M. MOUSSERON et R. GRANGER. *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 2011.

⁽²⁾ *Rev. Géographie physique et Géologie dynamique*, 2, 1, 1929, p. 45.

⁽³⁾ N. MENCHIKOFF, *Thèse Sc.*, Paris, 1930.

⁽⁴⁾ G. DESCOSY et E. ROCH, *C. R. som. Société géologique de France*, 8, 1934, p. 104.

D'Aqqa à Tindouf, on trouve la succession suivante :

1. GOTHLANDIEN. — Entre les Km. 0 et 0,4 (Ksar d'Ait Anfer). Épaisseur 80^m.
Schistes tendres et fissiles blancs ou rosés à *Monograptus* et *Cardiola interrupta*.
2. DÉVONIEN. — Entre les Km. 34 et 38 (Dj. Mersakhsaï-Guelta Begrou). Épaisseur visible 200^m.
Alternances de schistes gréseux et de grès avec quelques bancs de calcaires dont la base nous a fourni *Spirifer hystericus* Schlotheim et *Tentaculites* sp. du Siegenien.
Faille NE-SW, décrochant le compartiment Sud et faisant apparaître :
3. GOTHLANDIEN. — Entre les Km. 38 et 41 (rive droite du Drâa). Épaisseur 100^m.
Schistes blancs ou rosés à *Monograptus* et *Cardiola interrupta*.
4. Sommet du Dévonien (?). — Au Km. 66 (base du Dj. Tazout). Schistes verts avec sills de dolérites.
5. STRUNIEN. — Entre les Km. 67 et 68 (Kheneg Tafagount du Dj. Tazout). Épaisseur 100^m.
Grès et schistes gréseux avec quelques bancs calcaires à *Spirifer Verneuili* Murchison, *Sp. tornacensis* de Koninck, *Sp. strunianus* Gosselet, *Productella productoides* Murchison, *Productus niger* Gosselet, *Pr. scabriculus* Martin, *Productus* sp., *Seminula* (?) *struniensis* Dehée, *Rhynchonella letiensis* Gosselet, *Streptorhynchus crenistria* Phillips, *Cyathophyllum* sp.
6. TOURNAISIEN. — Entre les Km. 68 et 70 (contreforts Sud du Dj. Tazout). Épaisseur visible 200^m.
Grès et psammites à *Spirifer tornacensis* de Koninck, *Sp. cinctus* Keys., *Sp. Konincki* Dewalque, *Streptorhynchus crenistria* Phillips, *Strept. crenistria* Phillips var. *arachnoides*, *Orthis Michelini* Lèveillé, *Productus lævicostus* White, *Pr. gr. semjreticulatus* Martin, *Pr. cf. Vaughani* Muir. Wood, *Tylothyrus laminosa* Lèveillé, *Rhynchonella pleurodon* Phillips.
7. TISSÉEN. — Entre les Km. 77 et 80 (Djebel Ouarghiz). Épaisseur visible 200^m.
Calcaires bleus, très durs, avec quelques rares bancs gréseux. Les calcaires nous ont fourni au Kheneg Tafagount : *Productus auritus* Phillips, *Pr. maximus* Mac Coy, *Cyathophyllum* sp.
8. WESTPHALIEN PROBABLE. — Entre les kms 80 à 148 (de l'Ouarkiz à la Hammada de Merkala).
Complexe gréseux avec niveaux rouges, à stratification entre-croisée (grès de la Betana) ⁽¹⁾.
9. CRÉTACÉ. — Entre les kms 148 et 256 (de Merkala à Tindouf).
Formation dite de la Hammada du Drâa, constituée par 50^m de grès roses à la base, 15^m de grès blancs calcareux, et 70^m de calcaires à silex avec barre médiane de silex massif de 6^m d'épaisseur.

Entre Aqqa et la faille du Dj. Mersakhsaï, la série primaire, doucement

(1) N. MENCHIKOFF, *ibid.*, p. 154 à 157.

plissée, dessine deux synclinaux, séparés par la ride anticlinale qui apparaît à l'Ouest de Guelta Begrou. Le cœur de l'anticlinal est constitué par des grès identiques à ceux du Dj. Bani et vraisemblablement ordoviciens en raison de leur position sous le Gothlandien.

Au Sud de la faille du Djebel Mersakhsaï, le Gothlandien est sensiblement horizontal. Le pendage est de 10° au Dj. Tazout; il diminue en se rapprochant de la Hammada et à Merkala; les grès westphaliens sont sensiblement horizontaux. L'épaississement du Westphalien sur une distance de 50^{km} à vol d'oiseau, entre l'Ouarkiz et la Hammada de Merkala est de 500^m au plus; on observe dans cette région le relèvement très net du bassin carbonifère vers l'Ouest, en bordure des territoires espagnols de Rio de Oro.

La présence du Strunien au Dj. Tazout s'ajoute aux gisements signalés à Oumel Assel et à Kheneg Lejoned par N. Menchikoff sur la bordure nord du Synclinal de Tindouf. Les couches à *Productus prælongus* signalées par ce géologue au-dessus des dernières dolérites du Kheneg Lejoued (1) prolongent vraisemblablement vers l'Est les grès du Djebel Tazout.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Permien inférieur fossilifère dans le Haut-Laos occidental.* Note (2) de M. JOSUÉ HOFFET, présentée par M. Ch. Jacob.

J'ai montré (3) la structure de la partie la plus occidentale du Haut-Laos qui est chevauché par un élément ancien birman. La direction générale de ce chevauchement, comme d'ailleurs des terrains et de la morphologie du pays, est Nord-Nord-Est. J'avais signalé également une ride calcaire, dite de Xieng Kheng, d'âge dévonien ou carbonifère inférieur. Or il existe dans cette partie du Haut-Laos une seconde ride calcaire située plus à l'Est, non moins importante dans la topographie, et qui s'étend par intermittence depuis le Sud de Muong Sing jusqu'à Wien Pou Kha. Faut-il lui rattacher les autres massifs calcaires qui depuis Wien Pou Kha se dirigent vers le Sud, traversent le Nam Ta à Ban Bo et atteignent le Mékong en amont de Pak Beng? Cette question n'a pu encore être résolue.

En tous les cas, j'ai pu trouver dans la première partie de cette ride deux gisements de fossiles. Le premier est situé au Nord de la Sala de Nam Long,

(1) N. MENCHIKOFF, *loc. cit.*

(2) Séance du 19 novembre 1934.

(3) J. H. HOFFET, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 680.

près d'un village Yao. Les calcaires y renferment, d'après la détermination de J. Fromaget : *Schellwienia brevicula*, Schellw., inter *expensa-Richthofeni*, *expensa* Deprat; cf. *vulgaris* Schellw., Verneuilli Col., *Doliolina neoschwagerinoides* Deprat. Au-dessous de ces calcaires se trouvent des grauwackes avec mauvais moules dans lesquels je crois reconnaître cf. *Spirigera protea* var. *subtilita*, Abich; cf. *Streptorhynchus crenistria* var. *incurvus* Abich et des sections d'Encrines. Le second gisement se trouve à côté de la Sala Tong Lat et contient : *Schellwienia brevicula*, Schellw., *Doliolina Claudiae*, Deprat.

Ces gisements appartiennent au Permien tout à fait inférieur. Tous deux renferment en effet des Doliolines, formes cryptogènes du Permien. *Doliolina Claudiae*, espèce créée par J. Deprat et placée par lui dans l'Ouralien inférieur, d'après des calcaires dont la situation stratigraphique n'était nullement certaine, a été depuis retrouvée par Ozawa à Nagato avec une espèce permienne. C'est la première fois depuis la parution des ouvrages de J. Deprat qu'elle a été retrouvée en Indochine. *Doliolina neoschwagerinoides* est une forme bien définie du Permien inférieur indochinois. *Schellw. brevicula*, n'ayant été rencontrée en Indochine et en Chine qu'isolément, avait une situation également incertaine. Par des considérations de voisinage, J. Fromaget était arrivé à la placer dans les couches de passage du Carbonifère au Permien. Récemment, E. Saurin⁽¹⁾ la retrouva au Yunnan où elle accompagne *Neoschwagerina craticulefera* Schellw. et *Fusulina Japonica* Gumb. qui sont, toutes deux, caractéristiques du Permien inférieur. Par sa position dans nos gisements où elle voisine avec les Doliolines et sa situation au Yunnan, la place de *Schellw. brevicula* semble bien fixée. *Schellw. expansa* accompagne en Chine *Schellw. vulgaris* et *longissima*; cette dernière est une espèce du *Lower Productus Limestone* de la Salt Range considéré comme Permo-Carbonifère; *Schellw. vulgaris* est connue dans l'Ouralien supérieur de Chine, du Japon et de l'Inde.

Quant aux deux brachiopodes, ce sont des formes du Permien de l'Arménie. L'un d'eux *Spirigera protea* var. *subtilita* a déjà été trouvé en Indochine dans des terrains charbonneux marins qui sont l'équivalent latéral des couches à *Gigantopteris nicotiniifoliae* du Haut-Laos oriental.

Cette discussion montre que les calcaires de la ride de Muong Sing-Vien Pou Kha appartiennent bien au Permien tout à fait inférieur renfermant des espèces nettement permienues à côté de quelques formes de passage

(1) J. FROMAGET, *Bulletin Serv. géol. Indochine*, 19, fasc. II, 1933, p. 193.

ouralo-permiennes. On peut donc les classer dans l'horizon 9 de la classification des calcaires anthracolitiques de J. Fromaget ⁽¹⁾.

Nous sommes donc en présence d'un nouveau témoin, le plus occidental connu en Indochine, de la transgression ouralo-permienne. On sait qu'elle a laissé des dépôts aux environs de Yunnanfou, dans la partie médiane et orientale du Haut-Laos, au Tonkin dans le massif du Bacson, dans le Bas-Laos aux environs de Saravane, dans le Sud-Annam et le Cambodge oriental. Seule la région du Cammon fonctionnait alors durant tout l'Anthracolitique comme bassin de subsidence.

BOTANIQUE. — Nouveaux cas de gynodimorphisme chez les Dipsacées.

Note ⁽²⁾ de M. PAUL JAEGER, présentée par M. L. Mangin.

Le gynodimorphisme a été signalé chez un certain nombre de Dipsacées qui ont des fleurs hermaphrodites et des fleurs femelles, portées par des pieds différents (*gynodiœcie*), ou portées par un même pied et réunies sur un même capitule (*gynomonœcie*).

La gynodiœcie a été observée chez *Knautia arvensis* et *Scabiosa Succisa* L. ⁽³⁾, *K. silvatica*, *K. integrifolia*, *K. rigidiuscula*, *K. magnifica*, *K. dumetorum*, *K. drymeia*, *K. macedonica*, *K. purpurea*, *K. longifolia* ⁽⁴⁾.

La gynomonœcie existe chez *Scabiosa lucida* et *Sc. gramuntia* ⁽⁵⁾.

La coexistence de la gynodiœcie et de la gynomonœcie a été vue chez *Scabiosa columbaria* et *Sc. suaveolens* ⁽⁶⁾.

Schulz ⁽⁶⁾, examinant la composition des capitules de nombreux pieds de *Knautia arvensis*, aboutit aux résultats suivants : 74 pour 100 d'individus hermaphrodites; 21 pour 100 d'individus femelles; 5 pour 100 d'individus mixtes. Raunkiaer ⁽⁶⁾ obtient, chez cette même espèce, des chiffres assez comparables : 85 pour 100 d'individus hermaphrodites; 11 pour 100 d'individus femelles; 3,7 pour 100 d'individus mixtes. Chez *Succisa pratensis*, ce même auteur trouve : 85,6 pour 100 d'individus hermaphrodites; 9,6

⁽¹⁾ E. SAURIN, *Bulletin Soc. géol. de France*, 5^e série, 3, 1933, p. 441.

⁽²⁾ Séance du 16 novembre 1934.

⁽³⁾ H. LECÔQ, *Ét. sur la géogr. bot. de l'Europe*, Paris, 1857, p. 473.

⁽⁴⁾ Z. SZABÓ, *Englers Bot. Jahrb.*, 36, 1905, p. 397.

⁽⁵⁾ A. SCHULZ, *Bibliotheca Botan.*, 17, 1890, p. 192.

⁽⁶⁾ C. CORRENS, *Best, Vererb. u. Verteil. d. Geschl. bei d. höh. Pfl.*, Berlin, 1928, p. 123.

pour 100 d'individus femelles; 2,4 pour 100 d'individus mixtes. Moi-même j'ai consigné, en 1934, pour *Knautia arvensis*, les chiffres suivants : 59,8 pour 100 d'individus hermaphrodites; 24,5 pour 100 d'individus femelles; 15 pour 100 d'individus mixtes.

CAS NOUVEAUX DE GYNODIMORPHISME. — Au cours de mes recherches, j'ai constaté : 1° l'existence de la gynodiœcie chez *Scabiosa Hoockeri* C. B. Clarke; 2° celle de la gynomonœcie chez *Knautia orientalis* L. *Scabiosa atropurpurea* L., *Sc. caucasica* Borst, *Sc. Fischeri* D. C., *Sc. fumaroides* Vis Banat, *Sc. graminifolia* L.: *Sc. silenifolia* Waldst. et Kit., *Sc. trinæfolia* Friv. et *Sc. vestina* Facch. Je confirme l'observation de Schulz quant à la présence de la gynomonœcie chez *Sc. graminifolia*; 3° la coexistence de la gynodiœcie et de la gynomonœcie chez *Knautia hybrida* Coult., *Scab. ucranica* L., *Sc. lucida* Vill.

Des observations faites pendant l'été 1934 me permettent de signaler des faits analogues pour des représentants des genres *Dipsacus* et *Cephalaria* : genres chez lesquels la gynomonœcie et la gynodiœcie n'ont jamais été signalées.

Dipsacus pilosus L. — La station qui m'a permis de faire mes observations se trouve dans une forêt humide voisine de Sélestat (Bas-Rhin). J'ai relevé la présence d'individus hermaphrodites et d'individus femelles à anthères très réduites (gynodiœcie). La forme gynomonœique n'a pas pu être décelée, pas plus que l'état pétaloïde des anthères.

Cephalaria leucantha (L.) Schrad. — J'ai rencontré, au début d'août 1934, plusieurs centaines de pieds, au Collège des Écossais à Montpellier, et enregistré l'existence de pieds hermaphrodites, de pieds femelles (gynodiœcie) et de pieds portant à la fois des fleurs hermaphrodites et des fleurs femelles sur les mêmes capitules (gynomonœcie). J'ai, en outre, relevé l'existence de pieds à anthères pétaloïdes : forme à placer parmi les paragnynodiœiques de Correns.

Cephalaria græca R. et Schrad. — L'étude de la touffe de *Cephalaria græca*, figurant au Jardin botanique de Montpellier, m'a permis de conclure à l'existence de la forme ordinaire de la gynomonœcie dans cette espèce.

MODALITÉ NOUVELLE DE LA GYNOMONŒCIE. — Une forme curieuse et exceptionnelle de gynomonœcie doit être signalée, pour trois espèces appartenant à des genres chez lesquels la gynomonœcie n'avait été rencontrée par moi, jusqu'ici, que sous sa forme normale : capitules portant à la fois des fleurs hermaphrodites et des fleurs femelles. Ces trois espèces sont : *Knautia arvensis* Coult., *Scab. columbaria* L. et *Cephalaria transylvanica* (L.) Schrad.

Vers le déclin de leur période de floraison, fin septembre pour *Knautia* (Mutzig), début d'octobre pour *Scabiosa* (Wangen), mi-août pour *Cephalaria* (Parc de la Tête d'Or à Lyon), j'ai vu *sur le même pied* : des capitules portant des fruits, des capitules exclusivement hermaphrodites et, sur un rameau latéral un capitule dont toutes les fleurs étaient femelles. L'importance de cette observation ne pourra être établie que quand on sera en présence de la génération issue des akènes fournis par ce capitule femelle.

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence d'un réseau mitochondrial chez quelques Périдиниens autotrophes.* Note (1) de M^{lle} **BERTHE BIECHELER**, présentée par M. F. Mesnil.

L'étude cytologique de quelques Périдиниens autotrophes de l'Étang de Thau et de ses dépendances a décelé, chez ces formes l'existence d'un réseau interne qui, hormis une brève mention de Chatton et Hovasse relative aux *Polykrikos*, ne paraît pas avoir été vu jusqu'ici chez les Périдиниens.

Ce réseau peut être mis en évidence par trois méthodes différentes : 1° par imprégnation argentique sur coupes de matériel fixé au Champy ; 2° par coloration à la fuchsine d'Altmann après fixation au Champy ; 3° par imprégnation osmique longue (1 mois) après fixation au Hirschler.

Il a été vu chez *Coolia monotis* Meunier, *Glenodinium sociale* Henneguy, *Exuviella marina* Cienkowski, *Cryptoperidinium foliaceum* Stein et chez deux *Peridinium* non identifiés spécifiquement.

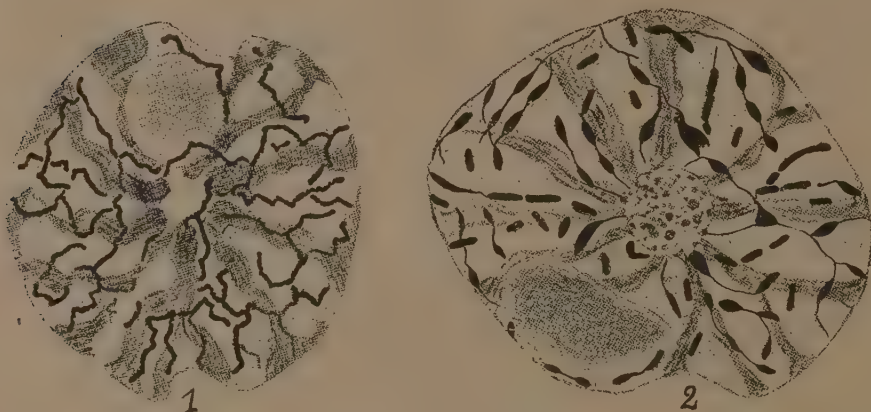
Chez *Coolia*, on voit (fig. 1) s'étendant irrégulièrement, mais uniformément, dans tout le cytoplasme, en ménageant le noyau, le pyrénôïde et les plastes, un réseau de filaments tortueux, anguleux, verruqueux, assez régulièrement calibrés. Dans cette espèce, comme dans plusieurs autres, les plastes sont des piliers trapus et sinueux, orientés radiairement et, comme l'a déjà vu Geitler⁽²⁾, à structure confusément fibrillaire. Ils se distinguent nettement du réseau par ces caractères et aussi par le fait que ni les imprégnations argentique et osmique, ni la coloration d'Altmann ne les teignent aussi énergiquement que lui, tant s'en faut. De plus, les fixateurs osmiques leur confèrent toujours une légère teinte grisâtre.

(1) Séance du 19 novembre 1934.

(2) L. GEITLER, *Archiv. f. Protistenk.*, 53, 1926, p. 343-346.

Chez *Exuviella marina*, le réseau se présente d'une manière analogue à celui de *Coolia*. Il est cependant plus fin, ses mailles sont plus serrées et ont tendance à se disposer radiairement autour du pyrénioïde et à se tasser à la base de la cinétide en s'orientant suivant son axe. Le réseau du *Cryptoperidinium foliaceum* et des deux *Peridinium* sp. est semblable à celui de *Coolia monotis*.

Chez *Glenodinium sociale*, la formation en question, quoique parfaite-



ment homologue des précédentes, est d'aspect plus complexe et plus variable. Dans la majeure partie des individus d'une pêche, le réseau est constitué par des cordons extrêmement ténus, anastomosés, mais présentant de place en place de gros renflements en fuseaux. Dans d'autres individus, en minorité, on voit, simultanément, ces fuseaux s'allonger en bâtonnets cylindriques et les connectifs se rompre. Ces bâtonnets qui peuvent se fragmenter en éléments plus courts, se répandent dans le cytoplasme. La transformation du réseau en corps bacilliformes (fig. 2) ne s'accompagne d'aucune modification des propriétés énumérées plus haut.

Ces propriétés, et la forme bacillaire des éléments dispersés, font qu'on ne peut considérer ceux-ci que comme des mitochondries. A ces raisons, s'ajoute le fait que, les plastes mis à part, aucun élément présentant les caractères du chondriome n'apparaît par les mêmes méthodes dans les mêmes Péridiniens. Les éléments bacilliformes dispersés du *Glenodinium sociale* étant des mitochondries, le réseau dont ils proviennent et les réseaux homologues des formes étudiées doivent être considérés comme

étant de même nature, quelque aberrante que puisse paraître une attitude réticulée pour des formations mitochondriales.

Le chondriome des Périidiniens a été fort peu étudié jusqu'ici. Chatton et Grassé ⁽¹⁾ ont décrit chez le Gymnodinien *Polykrikos Schwartzi* des mitochondries bacilliformes et Chatton ⁽²⁾ a rapporté qu'avec Hovasse il a mis en évidence, dans ce même Périidiniien, un réseau interne considéré comme un leucoplaste. Rappelons qu'en dehors des Périidiniens, et nous limitant aux groupes des Flagellés autotrophes, des chondriocotes normaux ont été observés chez les Chlamydomonadines et les Eugléniens. Volkonsky ⁽³⁾, chez *Polytoma uvella*, a découvert en outre un réseau superficiel de larges rubans qu'il tient pour un leucoplaste. Chez *Peranema trichophorum*, Brown ⁽⁴⁾ a décrit un ensemble de filaments anastomosés imprégnables à l'osmium, qu'il a donné comme appareil de Golgi, mais auquel Poisson et Grassé refusent cette signification. Nous ne pouvons discuter ici des homologies de toutes ces formations, et nous bornons à conclure à l'existence, chez les Périidiniens que nous avons étudiés, d'un chondriome en réseau capable de se dissocier, chez certaines espèces et dans certaines conditions, en chondriocotes de forme ordinaire.

ENTOMOLOGIE. — *Le moustique maritime*. Note de M. J. LEGENDRE,
présentée par M. E.-L. Bouvier.

J'appelle moustique maritime l'*Edes punctatus* (détermination d'E. Roubaud), parce qu'il pond et passe sa vie larvaire dans les eaux fortement salées de certains marais littoraux de la Charente-Inférieure.

Cet insecte paraît exigeant sur le choix des eaux où il pond. Il recherche l'eau de mer provenant du débordement des canaux en communication avec la mer qui pénètrent dans ces marais et y apportent le flot lors des grandes marées; on trouve aussi ses larves dans des fossés, bordés ou non de tamaris, que la mer remplit aux mêmes époques.

Ces eaux sont stagnantes, dépourvues de toute faune macroscopique autre que les larves du moustique, elles reposent sur un sol habituellement

⁽¹⁾ *C. R. Soc. Biol.*, 100, 1929, p. 281-285.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Zool. France*, 58, 1933, p. 251-254.

⁽³⁾ *C. R. Soc. Biol.*, 105, 1930, p. 619-623.

⁽⁴⁾ *Quart. Journ. Micr. Sc.*, 73, 1930, p. 403.

nu où croissent cependant, quand elles baissent, des îlots d'algues vertes chevelues. La population larvaire de ces canaux, fossés et flaques est extrêmement dense, allant parfois jusqu'au contact.

Les canaux amenant le flot d'où provient l'eau épanchée sont totalement exempts de larves mais habités par de nombreuses crevettes [*Palæmonetes varians* Leach (détermination Fage)], par quelques crabes et quelques alevins probablement de mulets; ils ne doivent recevoir aucune ponte d'*E. punctatus*.

L'eau d'un canal grouillant de larves contenait 30^e de chlorure de sodium par litre (dosé par Blanc), c'est-à-dire de l'eau de mer presque sans mélange d'eau douce, la salure de l'Océan étant de 34^e.

La flore terrestre du même marais, déterminée par F. Pellegrin, comprend : *Suaeda maritima*, *Salicornia herbacea* et *Statice limonium*.

En 1934 j'ai noté la première ponte au début d'avril dans des fossés bordés de tamaris. Les insectes ailés de cette génération firent leur apparition en ville, à 1^{km} du gîte, dans les premiers jours de mai; je capturai aisément chaque jour des mâles et des femelles dans un carré de lavande. Cette première génération est peu active, elle est ignorée du public parce qu'elle ne pique pas l'homme s'il ne trouble pas les moustiques; ainsi font les abeilles. L'assèchement spontané des fossés mit fin à cette génération.

A part quelques spécimens aperçus pendant les deuxième et troisième semaines d'août, les *E. punctatus* disparurent jusqu'au 7 septembre, date à laquelle ils envahirent les parcs et jardins de la ville. Lors de ces éclosions massives, on est assailli par les Aèdes pendant deux ou trois jours, surtout au crépuscule, puis ils diminuent, puis disparaissent. Tous les moustiques d'une génération n'approchent pas les agglomérations humaines, la plupart restent à la campagne, près du gîte, cachés dans les herbes ou les tamaris, ils se jettent sur vous si vous les troublez et vous piquent si vous êtes à leur goût.

La marée d'équinoxe (23 septembre) en inondant les zones déclives d'un marais, provoqua le développement d'une troisième et dernière génération. L'élément principal de ce gîte était un drain d'environ 100^m de long sur 1^m de large, bordé de chaque côté par une bande de 7 à 8^{cm} de larves confluentes d'aèdes, encore nombreuses mais moins denses au milieu du canal. En suivant l'éclosion pendant six semaines, j'eus l'occasion d'observer de nombreux agglomérats de cadavres de larves et de pupes dans des canaux ou des flaques venus à sec parce que le flux de morte eau

ne les atteignait plus. Il en périt ainsi des dizaines de milliers. La conservation prolongée de leurs cadavres est probablement due à la salure du sol. Les aèdes de ce gîte qui vinrent à éclosion se montrèrent en ville à 1700^m de leur foyer de production.

Les conditions qu'*E. punctatus* exige pour sa ponte limitent les surfaces où il peut se multiplier et l'excluent de superficies d'eau de mer, anciens marais salants ou claires à huîtres, beaucoup plus étendues que celles qu'il habite.

Cet insecte ne vit pas en eau douce. Sur douze grosses larves mises en eau de pluie collectée depuis longtemps et riche en microplankton, neuf périrent en deux jours, les trois autres ne moururent qu'au septième jour après avoir donné des signes évidents de souffrance tels que mouvements anormaux d'apparence convulsifs.

Je n'ai pas eu l'occasion de déterminer le degré minimum de salure de l'eau qu'*E. punctatus* réclame pour sa ponte.

Dans les lieux habités où il s'abat lors des éclosions massives, cet Aède, d'origine rurale, se montre nettement exophile, il est exceptionnel qu'il entre dans les habitations. Par ce trait de mœurs il est possible au public de le distinguer du *Culex pipiens* stercoraire éclos en ville et qui ne pique qu'à l'intérieur des demeures.

Sur plusieurs centaines d'Aèdes que j'ai examinés, je n'en ai pas trouvé un seul dont l'abdomen contienne du sang ou des œufs, toujours il était plat et vide.

Des femelles gorgées de sang humain et conservées en captivité donnent très rarement une ponte, comme si cet aliment ne leur convenait pas.

Par suite des mœurs de l'*E. punctatus* du littoral charentais il résulte que la succession et le développement des générations de cet insecte sont réglés, non par la chute des pluies, mais par la hauteur des marées, selon qu'elles apportent ou non, sur un terrain favorable, l'eau de mer que ce moustique préfère pour lui confier sa progéniture.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Le pouvoir désaminant du poumon.* Note de MM. LÉON BINET et DANIEL BARGETON, présentée par M. R. Fosse.

La préparation du poumon isolé, perfusé et ventilé, permet une étude parallèle des modifications biochimiques du sang qui circule et de l'air qui

se trouve dans l'arbre trachéobronchique. Cette préparation facilite donc singulièrement l'étude de l'action du poumon sur les substances qui se trouvent normalement dans le sang ou qui ont été ajoutées au sang par l'expérimentateur.

L'expérience montre que, dans de telles conditions, le glucose est brûlé (diminution progressive du glucose dans le sang, pendant que le quotient respiratoire reste au voisinage de 1 dans l'air de ventilation).

D'autre part, les acides gras ajoutés au sang circulant diminuent, tandis que le quotient respiratoire passe de 1 à 0,7.

Il nous a semblé intéressant de suivre l'étude des variations du taux de l'azote ammoniacal dans le sang perfusant un poumon, en faisant des dosages comparatifs sur le sang circulant et sur du sang mis à l'étuve à 39°.

Nos dosages d'azote ammoniacal ont été faits d'après la méthode de Parnas, en utilisant les modifications apportées par M. Polonovski.

Les résultats de nos dosages sont exprimés en milligrammes d'azote ammoniacal par 100^{cm}³ de sang.

Dans les conditions normales, le sang perfusant un poumon durant 3 heures présente une élévation du taux de l'azote ammoniacal de 1,09 à 3,04, alors que ce taux ne s'élève dans le témoin qu'à 1,36. Il semble bien que le poumon intervienne directement puisque, si l'on opère sur le même dispositif de perfusion en éliminant le poumon, de manière à agiter simplement et aérer le sang, le taux de l'ammoniaque passe de 0,83 à 1,09 en 3 heures, alors qu'il passe à 1,13 dans le témoin.

On peut conclure ainsi à une augmentation nette de l'azote ammoniacal dans le sang perfusant un poumon et cette première observation nous a conduits à étudier la teneur du sang en azote ammoniacal après addition d'une quantité connue d'un acide aminé.

N°	Poids de l'animal.	Durée de perfusion.	Sang perfusé.	NH ³ sanguin en mg de N ammoniacal par 100 ^{cm} ³ .		
				Avant.	Après perfusion.	Témoin.
N° 1...	17 ^{kg}	1 ^h 30 ^m	{ sang ($p=400$, $t=200$), 600 alanine, 2,00 }	1,09	3,00 (+175%)	1,14 (+4,6%)
N° 2...	14	1.30	{ sang ($p=400$, $t=300$), 700 alanine, 2,00 }	0,87	5,95 (+580%)	0,95 (+9,0%)
N° 3...	17,900	2.30	{ sang ($p=400$, $t=300$), 700 alanine, 1,50 }	1,42	5,70 (+338%)	1,59 (+12,0%)
N° 4...	25	2	{ sang ($p=400$, $t=300$), 700 alanine, 2,00 }	1,74	10,00 (+465%)	2,16 (+23,0%)

Nota. — p = perfusé, t = témoin.

C'est l'alanine que nous avons tout d'abord choisie et nous avons étudié parallèlement le sang perfusé, le sang laissé comme témoin à l'étuve à 39°.

Le tableau précédent résume quelques chiffres enregistrés.

Ces chiffres montrent qu'après addition d'alanine, l'augmentation du taux de l'ammoniaque dans le sang gardé à l'étuve varie de 4,6 à 23 pour 100, alors que, dans le sang perfusé, cette élévation varie suivant le temps de 175 à 580 pour 100.

L'élévation du taux d'azote ammoniacal ainsi enregistrée traduit bien une attaque de l'alanine, car on met en évidence parallèlement l'apparition d'acide pyruvique dans le sang perfusé.

On peut, en effet, en partant du filtrat trichloracétique de ce sang, obtenir la coloration bleue par le nitroprussiate de soude en présence d'ammoniaque et préparer la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'acide pyruvique, identifiée par les caractères suivants : point de fusion 213-215°, solubilité en rouge foncé dans la potasse alcoolique à 6 pour 100, solubilité dans CO_3Na^2 , d'où on la précipite par l'acide chlorhydrique dilué.

Nous avons parallèlement étudié le quotient respiratoire qui, dans les conditions normales, reste pendant trois heures au voisinage de l'unité.

Après addition d'alanine il s'abaisse progressivement de 1 dans les premières minutes, à 0,89 après 1 heure 30 minutes, et à 0,68 à la troisième heure.

De telles expériences nous permettent de conclure l'existence d'une ammoniogenèse pulmonaire : le poumon est capable d'attaquer un acide aminé, l'alanine, et ce pouvoir est établi par trois faits convergents : production d'ammoniaque, apparition d'acide pyruvique, modification du quotient respiratoire.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Vessie natatoire, densité et plan d'équilibre des Poissons*. Note de M. ÉTIENNE RABAUD et de M^{lle} MARIE-LOUISE VERRIER.

Les travaux (1) qui ont trait au mode de fonctionnement de la vessie natatoire accordent à cet organe un rôle prépondérant dans les variations de la densité des Poissons.

A tout déplacement vertical, si faible soit-il, correspondrait un change-

(1) A. MOREAU, *Ann. Sc. Nat. (Zoologie)*, 6^e série, 4, 1876, p. 1-84.

ment de volume de la vessie natatoire qui se traduirait immédiatement par une modification du volume du corps. Suivant que le Poisson monte ou descend, la pression qu'il supporte augmente ou diminue, les gaz de la vessie se contractent ou se dilatent et le volume total du corps varie dans le même sens. Le poids des animaux demeurant constant, la densité serait donc soumise à des variations incessantes et E. Guyénot ⁽¹⁾ s'est cru autorisé, à la suite de Moreau, à dire que « d'une façon certaine, ... le rôle de la vessie natatoire... est de donner au Poisson la densité de l'eau, à un certain niveau où se trouve son plan d'équilibre ».

Nous avons montré ⁽²⁾ que ces variations du volume du corps et de la vessie natatoire étaient inappréciables lorsqu'il s'agit de faibles écarts de pression, ceux auxquels sont soumis normalement la plupart des Poissons de nos rivières et de nos côtes. Comment alors établir un rapport entre la densité et la vessie natatoire ?

A cet égard, la lecture des travaux cités plus haut, dès l'abord, provoque une certaine surprise. Aucun des auteurs ne s'est préoccupé, avant toute expérimentation, de mesurer la densité d'un seul Poisson. Nous avons donc comblé cette lacune en pratiquant plusieurs séries de mesures; quarante-cinq en tout, dont nous donnerons ultérieurement le détail. Comme celles que Magnan a effectuées en se plaçant à un autre point de vue, ces mesures montrent que, d'une manière générale, la densité des Poissons, et tout spécialement des espèces marines, est, rapportée à la pression atmosphérique, supérieure à celle de l'eau. Quelques Cyprins ont une densité égale ou à peine inférieure à l'unité.

S'il était vrai, comme l'affirment les auteurs précités que tout Poisson immergé subit une diminution de volume proportionnelle à la hauteur de la colonne d'eau qu'il traverse, sa densité par rapport à l'eau augmenterait progressivement. Or, cette densité étant, à la surface même, supérieure à celle de l'eau, on est amené à conclure qu'il n'existe aucun plan des moindres efforts (Moreau) ou d'équilibre (Guyénot) où la densité du Poisson devienne égale à celle de l'eau. Le plan d'équilibre est tout autre chose : c'est lui où le poids du Poisson et la poussée verticale qu'il reçoit de bas en haut s'annulent. En cela, les Poissons ne diffèrent en rien d'un corps quelconque placé dans les mêmes conditions.

Toutefois, il importe d'examiner quelques cas particuliers tout spéciale-

(1) E. GUYÉNOT, *Bull. Biol. France, Belgique*, 43, 1909, p. 203-296.

(2) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 888.

ment celui des Cyprins qui ont une densité très voisine de celle de l'eau. Pour eux, peut s'établir un équilibre entre leur corps et l'eau : Guyénot l'a constaté chez deux Ablettes, un Gardon, un Carassin. Nous-mêmes, l'avons vu chez un Muge (*Mugil auratus* Risso). De plus, dans ces cas, les animaux sont anesthésiés à l'éther ou au chloroforme, et Guyénot reconnaît que l'anesthésie crée des conditions anormales et complexes. Il s'agit là de cas exceptionnels sur lesquels on ne peut construire une théorie aussi générale que l'ont voulu les précédents auteurs.

D'autre part, la comparaison d'espèces à vessie natatoire et d'espèces sans vessie natatoire montre que la densité des premières n'est pas toujours inférieure à celle des secondes, contrairement aux affirmations des auteurs. Nous avons, par exemple, constaté que la densité des Roussettes (*Scyllium canicula* L.) et des Rascasses (*Scorpaena scrofa* L.) dépourvues de vessie natatoire est le plus souvent inférieure à celle des Gobies (*Gobius niger* L.), des Girelles (*Jullis Giofredi* Risso), des Serrans (*Serranus cabrilla* L.) à vessie natatoire volumineuse et bien vascularisée.

En effectuant nos mesures, nous avons également noté que divers facteurs, notamment l'état de nutrition, modifient sensiblement la densité. C'est ainsi que trois Carpes bien nourries, à organes surchargés de graisse, avaient une densité sensiblement voisine de 1 (0,99, 1, 1,02), tandis que deux autres, amaigries, ont accusé une densité de 1,30 et 1,40. Dans tous les cas, locomotion, activité, vessie natatoire étaient parfaitement normales. Si la vessie soutenait avec la densité les rapports admis par Moreau et Guyénot, il eût dû en être différemment.

Dernier fait, non moins concluant : la cystectomie ne modifie pas sensiblement la densité. Pour s'en convaincre, il est aisé de dilacérer et de retirer la vessie natatoire par une fente de dimensions réduites, pratiquée à un niveau convenablement choisi, à travers la paroi abdominale. La densité, après suture rapide de la plaie (1) ne diffère pas sensiblement de la densité du même Poisson avant l'opération. Ce résultat paraît rationnel si l'on songe que la vessie natatoire est logée dans un cadre rigide, difficilement déformable, constitué par la colonne vertébrale et les arcs osseux costaux. Ce résultat ne fait que confirmer nos observations antérieures sur les attitudes des poissons après cystectomie (2).

(1) La suture de la plaie n'est pas toujours indispensable.

(2) ED. RABAUD et M.-L. VERRIER, *Bull. biol. France-Belgique*, 68, 1934, p. 188-231.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelle méthode de dosage de très petites quantités d'aluminium dans des milieux complexes. Application aux végétaux.*

Note de M. **PAUL MEUNIER**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Depuis quelques années de nombreuses méthodes de microdosage de l'Al ont été décrites. Presque toutes reposent sur la production de laques formées par l'alumine avec certains colorants, tels que l'acide aurintricarbone, l'alizarine, l'ériochromcyanine. Mais la coloration finale, qui sert à l'observation quantitative, est sous la dépendance de nombreux facteurs, principalement la teneur en ions PO_4^{3-} , en ions H^+ , en divers cations étrangers, qui donnent, comme Fe^{+++} , Ti^{+++} , des laques avec les colorants employés. Aussi ces méthodes deviennent-elles très délicates dans l'application à des milieux complexes.

En visant à plus de certitude et de commodité, nous avons repris l'étude d'une réaction très sensible de l'Al, signalée en 1927 par Pinkus et Martin⁽¹⁾ : la production d'un précipité colloïdal par addition de cupferron⁽²⁾ à des solutions diluées d'Al. La même année, de Brouckère et Belcke⁽³⁾ décrivaient un procédé de dosage opacimétrique de l'Al fondé sur cette réaction. Ils ne l'appliquaient qu'à des solutions simples d'Al, en signalant que de grandes quantités de Zn et de Ni ne gênaient pas. Pour généraliser cette application, nous avons dû rechercher, d'une part, les conditions de formation et du grossissement du précipité colloïdal signalé, et d'autre part, un mode convenable d'élimination des métaux gênants.

a. *Étude du précipité d'Al.* — Il est colloïdal lorsque la dilution en Al atteint $1/10^5$, et cesse de se produire au-dessous de $1/10^7$ (limite de sensibilité). Il n'apparaît que dans des solutions de pH compris entre 2,0 et 5,0, en milieu chlorhydrique, acétique ou citrique. Par agitation avec du chloroforme, il passe en solution dans celui-ci. Si l'on fait cette opération 10 minutes après le mélange du cupferron à la solution d'Al, on obtient, après repos, une liqueur aqueuse qui demeure limpide même par une nouvelle addition de ce réactif. C'est donc qu'au bout de 10 minutes tout le

(¹) *Journ. de Chimie physique*, 24, 1927, p. 83 et 137.

(²) Sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine.

(³) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 36, 1927, p. 288.

précipité était formé. Ce temps augmente un peu en présence d'ions PO_4^{3-} . Cependant, maintenus en liqueur aqueuse, les grains grossissent pendant 20 à 50 minutes suivant les concentrations en électrolytes, ainsi que le montrent les mesures de l'opacité du milieu trouble. Comment, dans de telles conditions, effectuer un dosage opacimétrique de l'Al? La réponse nous est fournie par les deux règles suivantes, résultats de nombreuses expériences : 1° déterminer toujours le maximum d'opacité, valeur limite, stable, correspondant, ainsi que Boutaric l'a montré (¹), au seuil de floculation du colloïde, au lieu de se placer à un moment quelconque de son évolution; 2° rechercher les limites des concentrations en électrolytes étrangers entre lesquelles le maximum d'opacité n'est fonction que de la teneur en corps dosé. Pour l'Al, le pH doit être compris entre 2,5 et 4,5 et la concentration en PO_4^{3-} inférieure à N/100. Ces règles sont susceptibles de généralisation à de nombreux dosages opacimétriques. Seules elles permettront d'atteindre toute la précision que promet aujourd'hui l'emploi des cellules photoélectriques.

b. Élimination du fer, du cuivre, du titane, etc. — En milieu acide de pH inférieur à 2,0, ces métaux sont précipités par le cupferron, tandis que l'Al ne l'est pas. Les dérivés métalliques formés sont très solubles dans les solvants organiques. Ce fait bien connu n'a pas encore, à notre connaissance, été utilisé dans la technique analytique. Après divers essais, nous avons fait choix du chloroforme, qui enlève très rapidement par agitation tout le fer, le cuivre, le titane d'une solution chlorhydrique à 10 pour 100 traitée par un excès de cupferron. La liqueur surnageant limpide ne donne plus aucune réaction avec le sulfocyanate, ni le ferrocyanure. D'exécution très aisée, ce mode d'élimination présente encore l'avantage de ne pas diluer la liqueur analysée, comme dans les méthodes utilisant les filtrations et les lavages. Une fois ces métaux éliminés, et dans la solution amenée à pH 2,5 à 4,5, seuls l'Al, le Cr et le Gl peuvent précipiter par le cupferron. Tous ces faits conduisent immédiatement à la technique suivante appliquée aux plantes.

c. Technique proposée. — Les cendres provenant de 0,50 à 1^{re} de tissu végétal sec sont dissoutes dans 10^{cm³} environ de HCl 0,6 N. La solution filtrée est traitée dans une ampoule à décantation de 50^{cm³} par une solution aqueuse de cupferron à 5 pour 100 jusqu'à précipité blanc surnageant. On

(¹) *J. de Pharm. et de Chim.*, 7, 1928, p. 395 et 461.

dissout les précipités par agitation avec du chloroforme (10 cm^3 en deux fois). Après repos celui-ci est soutiré. La solution aqueuse limpide, transvasée dans un ballon jaugé de 50 cm^3 , est additionnée de 5 cm^3 de solution d'acétate d'ammoniac à 20 pour 100 et de $0\text{ cm}^3,5$ de la solution de cupferron. Après avoir complété à 50 cm^3 avec de l'eau distillée, on agite le ballon quelques secondes. Après 20, puis 30 minutes, l'opacité du mélange est mesurée ⁽¹⁾. L'opacimètre ayant été étalonné à l'aide d'une solution titrée d'Al, il est facile de déduire de la mesure la quantité d'Al de la prise d'essai. Par cette méthode nous avons retrouvé à 5 pour 100 près de $0\text{ mg},01$ à $0\text{ mg},06$ d'Al ajouté à 1 g de plante sèche.

Nos résultats ont confirmé ceux des dosages effectués par M. G. Bertrand et M^{me} Lévy par une méthode pondérale ⁽²⁾.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la réaction du milieu sur l'hydrolyse des acides α et β glycérophosphoriques par diverses phosphatases de graines.*

Note de M. JEAN COURTOIS, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Poursuivant nos recherches sur les phosphatases de graines ⁽³⁾ nous nous sommes proposé de comparer ces phosphatases à celle de la taka diastase précédemment étudiée ⁽⁴⁾.

Nous avons ainsi observé des faits divergents : 1° contrairement à la taka diastase, la phosphatase de moutarde blanche possède des pH maxima d'hydrolyse identiques pour les deux isomères ; à des concentrations M/100, M/10, M/3,33 en substrat ils sont respectivement de 3, 7, 5, 8 et 5, 8 ; 2° le rapport des vitesses initiales d'hydrolyse des deux isomères $v\beta/v\alpha$ demeure sensiblement constant quels que soient le pH ou la concentration du substrat ; la valeur moyenne de ce rapport qui est de 1,15 montre que les vitesses d'hydrolyse sont différentes. Des expériences d'un autre ordre nous ont permis de constater que sur ce dernier point les phosphatases d'amandes douces (émulsine) et de moutarde noire se comportent d'une façon analogue ; à des concentrations variables en substrat le rapport $v\beta/v\alpha$

(1) Avec le spectrophotomètre de Féry, ou mieux avec un opacimètre photoélectrique.

(2) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 525.

(3) *IV^e Congrès de Chimie biologique*, Paris, 1934, p. 388.

(4) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 95.

demeure égal à 1 pour l'émulsine et à 1,05 pour la phosphatase de moutarde noire, ceci à pH 5,8 et à 37°.

La stabilité du rapport $v\beta/v\alpha$ chez ces trois phosphatases de graines peut être interprétée d'une façon inverse de l'instabilité du même rapport chez la taka-diastrase, c'est-à-dire en supposant que les phosphatases de graines présentent des affinités identiques pour les deux glycérophosphates. Dans le but de confirmer cette hypothèse nous avons déterminé à différents pH sur les phosphatases de l'émulsine et de la moutarde blanche : 1° l'affinité K_M ; 2° la vitesse initiale maxima v_{\max} , exprimée en centièmes de milligramme de P^2O^5 libérés par minute.

Dans les conditions suivantes : température 37°, poudre fermentaire 0,5, glycérophosphate à concentration variable 25 cm^3 , nous avons obtenu :

pH.	$K_M\beta$.	$K_M\alpha$.	$K_M\beta/K_M\alpha$.	$v_{\max}\beta$.	$v_{\max}\alpha$.	$v\beta/v\alpha$.
<i>Moutarde blanche.</i>						
5,3.....	57	57	1	6,25	5,55	1,13
5,8.....	32	32	1	8,0	7,1	1,14
6,3.....	13	13	1	3,33	2,9	1,14
<i>Émulsine.</i>						
5,3.....	57	57	1	8,75	8,75	1
5,8.....	46	46	1	10,0	10,0	1
6,3.....	25	25	1	8,3	8,3	1

Remarquons tout d'abord qu'à l'encontre de la moutarde blanche l'émulsine hydrolyse toujours les deux isomères à la même vitesse. Nous voyons également que, lorsque le pH augmente :

1° l'affinité K_M pour les deux isomères diminue mais chacune de ces deux diastases possédant une affinité identique pour l' α et le β -glycérophosphate le rapport $K_M\beta/K_M\alpha$ ne varie pas et demeure égal à l'unité ;

2° la vitesse d'hydrolyse maxima des deux isomères présente un optimum vers pH 5,8 ;

3° le rapport $v\beta/v\alpha$ des vitesses maxima ne varie pas.

Ces deux phosphatases présentent donc, à la différence de la taka-diastrase, des affinités identiques pour les deux glycérophosphates. Dans le but de confirmer ces conclusions nous avons étudié le comportement de ces trois diastases vis-à-vis de mélanges en proportions variables d' α et de

β -glycérophosphates. Les pourcentages d'hydrolyse de l'un et l'autre isomère ont été établis : d'une part en dosant le phosphore minéral libéré et d'autre part en déterminant, à l'aide de la technique au periodate, le glycérol ou plus exactement les fonctions glycol- α mises en liberté par hydrolyse [P. Fleury et Fatôme ⁽¹⁾]. Le β -glycérophosphate ne possédant pas de fonction α -glycol, libère par hydrolyse les deux groupes α -glycol du glycérol; par contre, l' α -glycérophosphate, possédant une fonction glycol- α oxydable par le periodate [P. Fleury et R. Paris ⁽²⁾], ne libère par hydrolyse que le second groupe glycol- α du glycérol. Si nous désignons par x la concentration moléculaire de l' α -glycérophosphate hydrolysé, y celle de β , a celle de P^2O^3 libéré et b celle des fonctions α -glycol mises en liberté, nous avons les deux équations qui permettent de calculer x et y :

$$(1) \quad x + y = a, \quad x + 2y = b. \quad (2)$$

En opposant durant six heures à 37° une faible quantité de poudre fermentaire (2 et 5^{es}) à une quantité relativement élevée du mélange en proportions variables des deux substrats (30^{cm} de glycérophosphate M/8 à pH 5,8), nous avons observé que les phosphatases de l'émulsine et des moutardes noire et blanche se partageaient entre les deux substrats proportionnellement à leurs concentrations respectives dans le mélange. Par contre la taka-diastrase (0^{es},05 de ferment, 25^{cm} de glycérophosphate M/6 à pH 4,5) se fixe électivement sur le β -glycérophosphate et, dès que la proportion de ce dernier excède 60 pour 100 dans le mélange des deux isomères, il est pratiquement seul hydrolysé.

Conclusions. — Nous avons pu mettre en évidence trois modes différents de comportement des phosphatases végétales vis-à-vis des α et β -glycérophosphates : ces phosphatases peuvent avoir des affinités égales pour les deux isomères, et, dans ce cas, elles peuvent les hydrolyser soit à des vitesses égales, comme l'émulsine, soit à des vitesses différentes, comme les moutardes noire et blanche. Enfin la taka-diastrase présente des affinités différentes pour les deux isomères, et les hydrolyses à des vitesses également différentes.

(¹) Communication inédite.

(²) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1416.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modification de l'activité antirachitique de l'acide orthophosphorique par estérification phénolique.* Note de M. **RAOUL LECOQ** et M^{lle} **MARIE-LOUISE BARBAN**, présentée par M. E. Leclainche.

Le phosphore, donné en solution huileuse, sous forme de phosphures ou de combinaisons sous-oxygénées (hypophosphites et phosphites), se révèle pratiquement sans action sur la récalcification des os des jeunes rats expérimentalement rachitisés. Au contraire, dès qu'il se trouve totalement oxygéné, comme dans l'anhydride phosphorique et les sels qui en dérivent, le phosphore se montre constamment antirachitique et son activité croît proportionnellement avec le nombre des molécules d'eau fixées par l'anhydride, les métaphosphates étant moins antirachitiques que les pyrophosphates, ceux-ci restant inférieurs encore aux orthophosphates. Salifiant l'acide orthophosphorique, les métaux se comportent différemment selon qu'ils n'atténuent que fort peu, comme le sodium et le potassium, l'efficacité antirachitique de cette source de phosphore, ou bien qu'ils entravent son action, comme le calcium, et plus encore le bismuth, le fer et le manganèse. L'estérification œnolique peut également intervenir pour modifier l'activité antirachitique de l'acide orthophosphorique : c'est ainsi que les sels calciques des esters phosphométhylque et phosphoglycérique apparaissent, à des degrés différents, plus récalcifiants que le phosphate bicalcique qui leur correspond (deux fonctions acides étant, dans tous les cas, fixées par le calcium) (¹).

Ces faits étant connus, on pouvait se demander si l'estérification phénolique agirait dans le sens de l'estérification œnolique; et, en supposant que l'estérification phénolique eût une influence favorisante, si celle-ci serait suffisante pour conférer à l'acide phosphoreux (combinaison sous-oxydée) des propriétés antirachitiques, dont il est normalement dépourvu. A l'opposé, cette estérification agirait-elle à la façon des métaux antifixateurs du calcium?

Pour répondre à ces questions, nous nous sommes adressés à trois esters

(¹) R. LECOQ et F. VILLUIS, *C. R. Soc. Biol.*, 109, 1932, p. 638, et 110, 1932, p. 687; R. LECOQ et H. VILLETTE, *C. R. Soc. Biol.*, 112, 1933, p. 1051, et 114, 1933, p. 1096; R. LECOQ et R. GALLIER, *C. R. Soc. Biol.*, 116, 1934, p. 1383; R. LECOQ et M. L. BARBAN, *C. R. Soc. Biol.*, 117, 1934, p. 671.

phénoliques différents : le triphénylphosphate $(C^6H^5O)^3 \equiv PO$, le phosphate de gaïacol $(CH^3O.C^6H^4O)^3 \equiv PO$ et le phosphite de gaïacol $(CH^3O.C^6H^4O)^3 \equiv P$, que nous avons essayés comparativement, du point de vue antirachitique, avec le phosphate trisodique $PO^4Na^3, 12OH^2$ et le phosphite de sodium $PO^3Na^3H, 5OH^2$. Les teneurs respectives en phosphore de ces substances sont, comme on sait : 9,51; 7,45; 7,75; 8,15 et 14,35 pour 100. A cet effet, des lots de jeunes rats blancs de 35^e à 45^e ont été rendus rachitiques en 6-8 jours à l'aide du régime Randoin-Lecoq, dont nous rappelons ci-après la composition centésimale ⁽¹⁾ :

Peptone de muscle.....	17
Levure de bière sèche pulvérisée...	3
Graisse de beurre.....	5
Huile d'olive.....	5
Saccharose.....	65
Mélange salin Z 84.....	4
Eau distillée et papier filtre.....	<i>ad libitum</i>

Après un examen radiographique permettant d'observer l'élargissement typique des cartilages de prolifération de la tête du tibia et de l'humérus, les animaux reçurent le même régime additionné selon les lots de 0,50, 0,75, 1, 1,50, 2 et 3 pour 100 de l'une des substances précédentes. Au bout de 10 jours, l'action curative propre des divers composés phosphorés mis en œuvre était contrôlée au moyen d'un nouvel examen radiographique et, après autopsie, par des examens macroscopique et microscopique appropriés.

Tandis que le phosphate trisodique exerçait, à la dose de 2 pour 100, et même de 1,75 pour 100, une action calcificatrice très nette sur les lésions osseuses rachitiques, le phosphite de sodium ne montrait, aux doses utilisées, aucune action. Essayés parallèlement, le triphénylphosphate, le phosphate et le phosphite de gaïacol furent trouvés totalement dépourvus d'efficacité antirachitique.

Il n'est pas surprenant, sans doute, de constater que le phosphite de gaïacol, au même titre que le phosphite de sodium, reste sans action sur les lésions osseuses du rachitisme expérimentalement provoqué chez le rat. Par

⁽¹⁾ M^{me} L. RANDOIN et R. LECOQ, *C. R. Soc. Biol.*, 97, 1927, p. 1277.

contre, les résultats également négatifs obtenus avec le triphénylphosphate et le phosphate de gaïacol méritent d'être retenus.

L'estérification phénolique agit (au moins dans les cas que nous venons de rapporter) à l'inverse de l'estérification œnolique, puisqu'elle entraîne — à la façon des métaux antifixateurs de calcium — un véritable blocage de l'activité phosphorique. Notons que la lécithine étudiée par ailleurs se montre, pour une même proportion de phosphore, d'activité antirachitique égale à celle de l'acide orthophosphorique, malgré la présence de multiples chaînes annexes. Le fait observé demeure, par conséquent, assez exceptionnel.

Conclusions. — A l'inverse de l'estérification œnolique, l'estérification phénolique entrave manifestement l'activité antirachitique de l'acide orthophosphorique. Il semble que cette estérification agisse comme inhibitrice de la calcification osseuse, à la façon de certains métaux antifixateurs du calcium.

BACTÉRIOLOGIE AGRICOLE. — *Nouvelles observations sur la fatigue des luzernières.* Note de MM. **ALBERT DEMOLON** et **ANTOINE DUNEZ**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons indiqué (1) que la production par la luzerne d'un bactériophage fournissait une explication satisfaisante du phénomène connu sous le nom de *fatigue du sol*. Nous avons tenu à en apporter une démonstration expérimentale directe. A cet effet nous avons opéré en culture pure, en utilisant un matériel spécial, en pyrex, permettant le développement de la plante dans un milieu préalablement stérilisé, constitué par du sable de Fontainebleau imprégné d'une solution nutritive appropriée, exempte d'azote. L'ensemencement a été fait avec des graines désinfectées ayant subi un début de germination sur gélose nutritive stérile. Deux plantules étaient portées aseptiquement dans chaque tube. Le tableau suivant résume l'expérience :

(1) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1344.

1. Témoin	{ Développement insignifiant. Mort rapide de la plante.
2. Témoin + 2 ^{cm³} suspension <i>B. radic.</i> et 5 ^{cm³} filtrat bactériophage.....	{ Très faible développement, feuilles chlorotiques, très rares nodosités grisâtres, bactéroïdes en voie de dégénérescence.
3. Témoin + 5 ^{cm³} culture préalablement lysée par addition de bactériophage.	{ Développement un peu meilleur dû à l'utilisation de l'azote microbien provenant de la lyse. Très rares nodosités grisâtres; bactéroïdes en voie de dégénérescence.
4-5. Témoin + 2 ^{cm³} suspension <i>B. radic.</i> (2 souches).....	{ Développement normal, feuilles vert foncé, très nombreuses nodosités, bactéroïdes normaux.
6. Témoin + Nitrate de chaux.....	{ Développement normal, racines sans nodosités.

On constate que l'addition de filtrat bactériophage au milieu compromet le développement de la luzerne malgré l'apport de *B. radicola*; dans certains cas, les nodosités sont complètement absentes et la plante meurt après quelques semaines; dans d'autres cas, elle porte quelques rares nodosités de constitution anormale et reste chétive. Accessoirement il n'est pas sans intérêt de noter que l'azote d'origine microbienne apporté par la culture lysée s'est montré susceptible d'utilisation par la plante.

Étude de terres fatiguées. — En vue d'étudier le développement de la luzerne dans des sols fatigués, deux terres provenant de vieilles luzernières d'Antibes et d'Avignon et renfermant du bactériophage très actif vis-à-vis du *B. radicola*, ont été réparties en deux séries de pots de 10^{kg} comme suit : 1^o terre non séchée; 2^o terre séchée à l'air; 3^o terre séchée à l'air et débarassée des racines; 4^o terre préalablement irriguée.

Avant l'ensemencement, les graines ont été désinfectées. La levée s'est effectuée normalement, mais la croissance est restée très faible dans tous les pots. Au bout de deux mois, on a constaté que le système racinaire était partout bien développé avec un chevelu extrêmement abondant, mais les nodosités étaient absentes ou très petites et fort rares.

Cette expérience a été reprise en faisant sécher la terre de quelques pots, établie en couche mince au soleil, pendant plusieurs jours. La recherche du bactériophage est devenue négative; la luzerne est restée néanmoins très chétive.

Dans une troisième série d'essais sur les mêmes terres, nous avons inoculé

les graines de plusieurs pots avec diverses souches de *B. radicicola*. Le départ de la végétation fut alors bien meilleur que dans les témoins, et dans la suite, les différences allèrent rapidement en s'accroissant. Tandis que, dans le cas d'inoculation, les racines portaient de très nombreuses nodosités rose clair, dans les pots témoins elles étaient absentes ou très rares, petites et grisâtres. Les frottis de celles-ci examinés au microscope montraient, dans le cas d'inoculation, des bactéroïdes normaux donnant à nouveau sur gélose des cultures florissantes; les témoins, au contraire, ne renfermaient que des bactéroïdes en voie de dégénérescence, cultivant très difficilement et disparaissant après quelques repiquages.

On peut donc considérer comme établi que dans une terre fatiguée, le *B. radicicola* a disparu par suite d'une action bactériophagique. Tant que le bactériophage subsiste, la terre demeure impropre au développement de la luzerne. Après sa disparition, sous l'influence de diverses causes, comme la dessiccation ou l'irrigation, le réensemencement du milieu par inoculation des graines permet un développement normal de la légumineuse.

Inoculation des graines. — L'inoculation des graines n'a guère été jusqu'ici pratiquée en France. Si l'emploi des cultures de laboratoire a souvent donné des échecs, on peut incriminer la mauvaise qualité de ces cultures susceptibles de perdre leur virulence, soit en l'absence d'oxygène, soit en présence de traces de bactériophage. Les résultats ont d'ailleurs été bien meilleurs en ces dernières années. Lochhead, au Canada (1930); Barthel, en Suède (1931); Thornton, en Angleterre (1931); Gerretsen, en Hollande (1933), ont obtenu une proportion élevée de succès. Les expériences que nous avons poursuivies en plein champ, dans diverses régions où la culture de la luzerne avait donné lieu à de nombreux échecs, ont prouvé que l'inoculation de la graine peut entrer facilement dans la pratique et comporter de grands avantages.

A 15^h55^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h20^m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 19 novembre 1934.)

Note de M. *Edmond Rouelle*, Sur les régimes transitoires, à l'enclenchement d'un circuit oscillant comportant un noyau de fer :

Page 1103, ligne 14, *au lieu de* égale à μF , *lire* capacité, égale à $150\ \mu\text{F}$.

Page 1104, ligne 15, *lire* : 2. *Influence de l'instant d'enclenchement, lorsque φ_r et v_0 sont nuls*; ligne 3 à partir du bas, *lire* : 3. *Influence du flux rémanent, lorsque v_0 est nul*.

